

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE  
MATERIAIS

***ESTUDO SOBRE A DESCARBONETAÇÃO DE AÇOS  
SUBMETIDOS A  
TRATAMENTOS SUPERFICIAIS POR PLASMA***

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA  
CATARINA PARA A OBTENÇÃO  
DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

**HELOISA REGINA TURATTI SILVA**

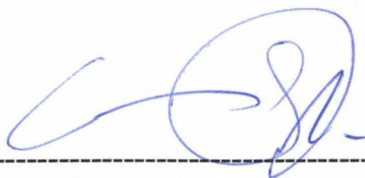
**FLORIANÓPOLIS, ABRIL DE 1999.**

**ESTUDO SOBRE A DESCARBONETAÇÃO DE AÇOS**  
**SUBMETIDOS A**  
**TRATAMENTOS SUPERFICIAIS POR PLASMA**

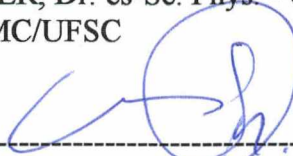
**HELOISA REGINA TURATTI SILVA**

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE  
**MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

ESPECIALIDADE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS E APROVADA EM  
SUA FORMA FINAL  
PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE  
MATERIAIS

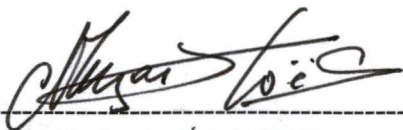


Prof. CARLOS V. SPELLER, Dr. ès-Sc. Phys. - Orientador  
EMC/UFSC

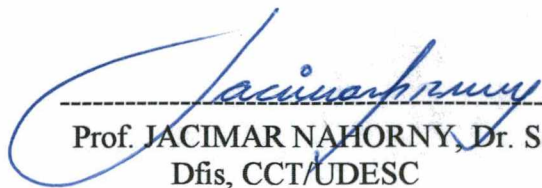


Prof. CARLOS V. SPELLER, Dr. ès-Sc. Phys. - Coordenador do curso  
EMC/UFSC

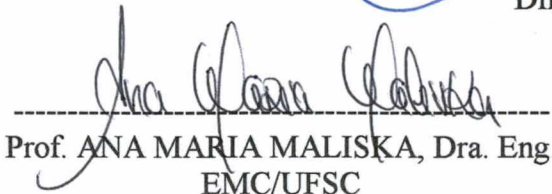
**BANCA EXAMINADORA**



Prof. JOEL LOUIS RENÉ MUZART, Dr. Sc.  
EMC/UFSC



Prof. JACIMAR NAHORNY, Dr. Sc.  
Dfis, CCT/UDESC



Prof. ANA MARIA MALISKA, Dra. Eng.  
EMC/UFSC

“ O que torna a vida abençoada  
Não é fazer aquilo de que gostamos  
Mas sim gostar do que temos  
que fazer. “

(Goethe)

“ Ao meu pai *Hélio Silva (in memorian)*,  
que sonhou me ver  
concluir mais esta etapa,  
e a minha mãe *Iraci Inês Turatti*  
que tornou este sonho realidade.”



## AGRADECIMENTOS

---

Aos Professores Carlos Speller e Ana Maria Maliska, pela orientação, apoio e incentivo durante a realização deste trabalho;

À Paola Egert, pelo apoio, orientação, sugestões e amizade durante toda parte experimental deste trabalho;

Às meninas Daiene de Mello e Patricia Neumann, pela grande ajuda e amizade em toda a etapa experimental;

Ao prof. Joel Muzart, pela valiosa contribuição no enriquecimento deste trabalho;

Ao CNPq pelo suporte financeiro, sem o qual eu não poderia ter levado a frente este trabalho;

A minha família pelo grande incentivo;

As amigas Cristiane Nunes Lopes e Vaneide Gomes, amigas de todo dia, que com bom humor, carinho e sugestões ao meu trabalho, contribuíram no comprimento desta etapa;

À Rosangela Marcia Livramento, que com sua extrema simpatia e bom humor, foi muito mais que uma simples secretária, foi amiga;

A Lisiane Navarro de Lima Santana e Luciana Maccarini Schabbach, pelo incentivo em horas difíceis;

Ao laboratório de materiais da UFSC (labmat-labplasma) que possibilitou as análises;

Aos colegas em geral do labmat, pelo incentivo e pelos anos de agradável convivência.

## INDICE

---

|  |           |
|--|-----------|
| <b>INTRODUÇÃO.....</b>                             | <b>01</b> |
| <br>   |           |
| <b>CAPÍTULO I – TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS.....</b> | <b>03</b> |
| 1 – TRATAMENTO TERMOQUÍMICO.....                   | 03        |
| 2 – NITRETAÇÃO A PLASMA.....                       | 05        |
| 3 – PLASMA .....                                   | 06        |
| 3.1 – TEMPERATURA E ENERGIA CINÉTICA.....          | 06        |
| 3.2 – PRESSÃO.....                                 | 07        |
| 3.3 – A DESCARGA ELÉTRICA.....                     | 08        |
| 3.3.1 – Parâmetros da Descarga.....                | 09        |
| 3.3.2 – Arquitetura da Descarga.....               | 09        |
| <br>   |           |
| <b>CAPÍTULO II – DIFUSÃO.....</b>                  | <b>11</b> |
| 1 - ALOTROPIA DO FERRO.....                        | 11        |
| 2 - ESTRUTURA DO AÇO.....                          | 12        |
| 3 – DIFUSÃO.....                                   | 14        |
| 3.1 – MECANISMO DE DIFUSÃO EM SÓLIDOS .....        | 18        |
| 3.1.1 - Difusão Intersticial.....                  | 18        |
| 3.1.2.- Difusão Substitucional.....                | 19        |
| 3.2 - TIPOS DE DIFUSÃO.....                        | 20        |

|  |    |
|--|----|
| <b>CAPÍTULO III - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....  | 23 |
| 1 - DESCRIÇÃO DO EQUIPAMENTO EXPERIMENTAL.....         | 23 |
| 2 – METODOLOGIA.....                                   | 25 |
| 2.1 – TRATAMENTO DA AMOSTRA.....                       | 25 |
| 2.2 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....                     | 26 |
| 2.3 – VARIÁVEIS.....                                   | 26 |
| 2.4 – DESCARGAS.....                                   | 27 |
| 3 - TÉCNICAS DE ANÁLISE.....                           | 28 |
| 3.1 – ANÁLISE DO PLASMA .....                          | 28 |
| 3.1.1 – Espectrometria de massa.....                   | 28 |
| 3.1.2 – Potencial de Ionização.....                    | 30 |
| 3.1.3 – Algumas considerações sobre erros.....         | 33 |
| 3.2 - ANÁLISE DAS AMOSTRAS.....                        | 35 |
| 3.2.1 – Preparação das Amostras.....                   | 35 |
| 3.2.1.1 – <i>CORTE DA AMOSTRA</i> .....                | 35 |
| 3.2.1.2 – <i>EMBUTIMENTO</i> .....                     | 36 |
| 3.2.1.3 – <i>LIXAMENTO</i> .....                       | 36 |
| 3.2.1.4 – <i>POLIMENTO</i> .....                       | 36 |
| 3.2.1.5 – <i>ATAQUE DA AMOSTRA</i> .....               | 37 |
| 3.2.2 - MICROSCÓPIO ÓTICO.....                         | 37 |
| 3.2.3 – MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA.....       | 38 |
| 3.2.4 – EXPERIMENTO NO FORNO DE NITRETAÇÃO GASOSA..... | 39 |
| <b>CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....     | 40 |

|  |        |
|--|--------|
| 1 - ANÁLISES NO PLASMA.....  | 40     |
| 1.1 - Misturas Contendo Oxigênio.....  | 40     |
| 1.1.1 – Misturas N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> - O <sub>2</sub> .....                     | 42     |
| 1.1.2 - Mistura Ar-O <sub>2</sub> .....  | 44     |
| 1.2 – Misturas Contendo Hidrogênio.....  | 46     |
| 1.2.1 – Mistura Ar-H <sub>2</sub> .....  | 47     |
| 2 - ANÁLISE DAS AMOSTRAS POR M.O. E M.E.V.....   | 49     |
| 2.1 – Misturas Contendo Oxigênio.....  | 49     |
| 2.1.1 - MISTURA Ar-O <sub>2</sub> .....  | 51     |
| 2.1.2 - MISTURA N <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> .....                                       | 54     |
| 2.2 – Misturas Contendo Hidrogênio.....  | 55     |
| 2.2.1 – <i>INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE HIDROGÊNIO</i> .....                  | 55     |
| 2.2.2 – <i>INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DO TEMPO</i> .....                                       | 57     |
| 2.2.3 – <i>INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DA TEMPERATURA</i> .....                                 | 58     |
| 2.2.4 – <i>INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DA PRESSÃO</i> .....                                     | 60     |
| 3 - Correlação dos Resultados Obtidos de Descarbonetação com o Processo de Nitretação..... | 63     |
| <br><b>CAPÍTULO V – CONCLUSÃO</b> .....  | <br>65 |
| <br><b>CAPÍTULO VI – SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS</b> .....                           | <br>67 |
| <br><b>CAPÍTULO VII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS</b> .....                                 | <br>68 |

## LISTA DE FIGURAS

---



---

|  |    |
|--|----|
| Figura 1 - Representação corrente-voltagem na descarga elétrica [5].....   | 08 |
| Figura 2 – Distribuição do Potencial em uma descarga Anormal [4].....  | 10 |
| Figura 3 - Representação esquemática de uma estrutura (a) cúbica de face centrada e uma (b) cúbica de corpo centrado.....  | 12 |
| Figura 4 - Diagrama de equilíbrio Fe-C [9].....  | 13 |
| Figura 5 - Energia Potencial de migração dos átomos como uma função de sua posição na rede.....  | 15 |
| Figura 6 - Difusividades de solutos intersticiais e substitucionais na ferrita [12].....   | 16 |
| Figura 7 – Diagrama de equilíbrio Ferro-Nitrogênio [9].....  | 17 |
| Figura 8 - (a) Plano em uma estrutura CFC mostrando a posição de um átomo intersticial e o caminho deste átomo difundindo pelo mecanismo intersticial [15]; (b) esquema de uma célula unitária CFC mostrando as diferentes posições que um átomo intersticial pode ocupar..... | 19 |
| Figura 9 - (a) Plano de uma estrutura CFC mostrando a lacuna (vacância) de um átomo e o caminho pelo qual o átomo se difunde pelo mecanismo substitucional. (b) Esquema de uma célula unitária mostrando como a difusão substitucional pode ocorrer.....                       | 20 |
| Figura 10 - Ilustração sobre os diferentes tipos de difusão (difusão de superfície, volumétrica e em contornos de grão), que podem ocorrer nos metais policristalinos.....   | 21 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 11 – Representação esquemática do equipamento utilizado no experimento.....  | 24 |
| Figura 12 - Representação dos dispositivos de coleta das espécies do plasma. (a) amostra fica a 2 cm do orifício coletor e; (b) O orifício coletor é a própria amostra.....   | 25 |
| Figura 13 - Diagrama de bloco de um espectrômetro de massa [21].....  | 28 |
| Figura 14 – Espectro de Massa para a molécula de Água.....  | 30 |
| Figura 15 – Ilustração da curva de eficiência de Ionização segundo Davis e Frearson [22]..  | 31 |
| Figura 16 – Curva de eficiência de ionização versus energia do elétron para diferentes gases [5] .....  | 32 |
| Figura 17 – Microscopia Ótica do aço 1045, sem tratamento.....  | 38 |
| Figura 18 – Microscopia Eletrônica do aço 1045.....   | 39 |
| Figura 19 – Espectro de massa de N <sub>2</sub> puro com 1,3% de oxigênio. A flecha indica o pico correspondente a espécie CO <sub>2</sub> [26].....  | 41 |
| Figura 20 – Formação de CO <sub>2</sub> (m/z = 44) em descarga N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> , à uma temperatura de 500°C, pressão de 400 Pa (3 torr) e tempo de 1 hora. A concentração de oxigênio foi variada de 0 a 6 %. I <sub>total</sub> corresponde a intensidade total dos picos observados no espectro..... | 42 |
| Figura 21 - Diagrama de energia livre de Gibbs para carbonetos [29].....  | 44 |
| Figura 22 – Formação de CO <sub>2</sub> (m/z = 44) em Ar-O <sub>2</sub> , à uma temperatura de 500°C, pressão de 400 Pa (3 torr) e tempo de 1 hora. A concentração de oxigênio foi variada de 0 a 6%.....   | 45 |

Figura 23 - Espectro de massa de Ar-H<sub>2</sub>. O espectro foi obtido utilizando-se a 47 sensibilidade máxima do aparelho.....

Figura 24 – Variação da concentração de CH<sub>3</sub> (■) e de C (●) em descargas de Ar-H<sub>2</sub>. O tratamento foi realizado à uma temperatura de 500°C, pressão de 400 Pa (3 torr) e tempo de 2h. A concentração de hidrogênio foi variada de 0 a 100%. As letras x correspondem ao “período” de aquecimento da amostra, sem a presença de hidrogênio..... 48

Figura 25 – Interação plasma superfície em Ar-6%O<sub>2</sub>. Tratamento de 2 h., à 500°C e pressão de 400Pa (3 torr).

- (a) Superfície do aço 1045 em contato com o plasma. A descarbonetação é observada.
- (b) Superfície do aço 1045 sem contato com o plasma (superfície protegida pelo suporte). 49

Figura 26 – Amostras do AISI 1045 tratado durante 1 hora em uma descarga de H<sub>2</sub> puro à 500°C e 400 Pa (3 torr) em (a) forno de plasma e (b) forno convencional..... 51

Figura 27 – Micrografia ótica do aço 1045 tratado durante 2 horas à 500°C e pressão de 400 Pa (3 torr) em atmosfera de (a) Ar-6%O<sub>2</sub> e (b) Ar-puro..... 52

Figura 28 – AISI 1045 tratado em plasma de Ar puro por 2 horas, a 500°C e 400Pa (3 torr).

- (a) Micrografia Eletrônica realizada na superfície da amostra (indicada pela seta);
- (b) Microanálise por energia dispersiva mostrando resíduos de oxigênio e carbono..... 53

Figura 29 – AISI 1045 tratado em plasma de Ar-6%O<sub>2</sub> por 2 horas, a 500 °C e 400Pa (3 torr).

- (a) Micrografia Eletrônica realizada na superfície da amostra (indicada pela seta): observa-se uma camada branca;
- (b) Microanálise por energia dispersiva, observa-se o pico de oxigênio e carbono ..... 53

Figura 30 - Interação plasma superfície em N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>. Foi usada uma temperatura de 500°C e uma pressão de 400 Pa (3 torr) por 2 horas..... 54

|  |    |
|--|----|
| Figura 31 – Micrografia ótica do aço 1045 tratado por 2 horas à 700°C e pressão de 400Pa (3 torr) em atmosfera de (a) Ar-4% $H_2$ e (b) Ar-25% $H_2$ . .....               | 56 |
| Figura 32 – Micrografia ótica do aço 1045 tratado em atmosfera de Ar-4% $H_2$ à 700°C e 400 Pa ( 3 torr) (a) 7 min. (b) 1 h. e (c) 2 h.....                                | 57 |
| Figura 33 - Micrografia ótica do aço 1045 tratado em atmosfera de Ar-4% $H_2$ por 2 horas e a 400 Pa (3 torr) à (a) 300 °C, (b) 500 °C e (c) 700°C.....                    | 59 |
| Figura 34 – Micrografia ótica do AISI 1045 tratado em atmosfera de Ar-4% $H_2$ por 2 horas e 700°C à (a) 200 Pa ( 1,5 torr), (b) 400Pa (3 torr) e (c) 530 Pa (4 torr)..... | 61 |



## LISTA DE GRÁFICOS

---

Gráfico 1 – Ilustração do aumento de espessura das camadas descarbonetadas em relação ao aumento da concentração de hidrogênio. A coluna 1 mostra o resultado para 4% de hidrogênio (referente a figura 31a) e a coluna 2 apresenta o resultado para 25% de hidrogênio (figura 31b)..... 56

Gráfico 2 – Ilustração do aumento de espessura das camadas descarbonetadas em relação ao tempo de tratamento. A coluna 1 mostra o resultado para 7 minutos (referente a figura 32a), a coluna 2 apresenta o resultado para 60 min. (figura 32b) e a coluna 3 mostra o resultado para 120 minutos de tratamento (figura 32c)..... 58

Gráfico 3 – Ilustração do aumento de espessura das camadas descarbonetadas em relação à pressão usada no tratamento. A coluna 1 mostra o resultado para 200 Pa (1,5 torr) de pressão (referente a figura 34a); a coluna 2, apresenta o resultado para 400 Pa (3 torr) (figura 34b); e a coluna 3 mostra o resultado para 530 Pa (4 torr) de pressão no tratamento (figura 34c)..... 61

## LISTA DE TABELAS

---

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1 – Variações dos parâmetros utilizados no experimento..... | 27 |
| Tabela 2 – Energia de Ionização para diferentes espécies [23]..... | 33 |

## LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS

---

|                        |  |
|------------------------|--|
| $\gamma'$ .....        | (gama linha) $\text{Fe}_4\text{N}$                     |
| $\varepsilon$ .....    | (épsilon) $\text{Fe}_{2,3}\text{N}$                    |
| $m$ .....              | Massa de uma molécula                                  |
| $\overline{c^2}$ ..... | Velocidade média quadrática                            |
| $k$ .....              | Constante de Boltzman ( $1,38 \times 10^{-16}$ ergs/K) |
| $p$ .....              | Pressão na câmara do plasma                            |
| $n$ .....              | Densidade dos átomos                                   |
| $\overline{c^2}$ ..... | Velocidade média quadrática                            |
| $V_p$ .....            | Potencial do plasma                                    |
| $\text{Fe}$ .....      | Ferro  |
| Ferro- $\delta$ .....  | Ferro delta  |
| Ferro- $\gamma$ .....  | Ferro gama   |
| Ferro- $\alpha$ .....  | Ferro alfa   |
| $\text{Mn}$ .....      | Manganês   |
| $\text{Si}$ .....      | Silício  |
| $\text{P}$ .....       | Fósforo  |
| $\text{S}$ .....       | Enxofre  |
| $\text{C}$ .....       | Carbono  |
| $\text{N}$ .....       | Nitrogênio atômico                                     |
| $\text{Cr}$ .....      | Cromo  |

|                              |   |
|------------------------------|---|
| Mo.....                      | Molibdênio                                    |
| MPa.....                     | Mega Pascal ( $10^6$ Pascal)                  |
| Ea.....                      | Energia de ativação                           |
| J.....                       | Fluxo ou densidade da corrente difusiva       |
| D.....                       | Coeficiente de difusão                        |
| C.....                       | Concentração do volume dos átomos             |
| x.....                       | Distância na direção em que ocorre a difusão  |
| D.....                       | Coeficiente de difusão ou difusividade        |
| T.....                       | Temperatura em Kelvin                         |
| CFC.....                     | Estrutura cristalina cúbica de face centrada  |
| CCC.....                     | Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado |
| HC.....                      | Estrutura cristalina hexagonal compacta       |
| $D_{\text{sup}}$ .....       | Difusão de superfície                         |
| $D_{\text{c.g.}}$ .....      | Difusão em contorno de grão                   |
| $D_{\text{vol}}$ .....       | Difusão volumétrica                           |
| Torr.....                    | Medida de pressão                             |
| u.m.a.....                   | Unidades de massa atômica                     |
| l/s.....                     | Litros por segundo                            |
| $\text{m}^3/\text{h}$ .....  | Metro cúbico por hora                         |
| mm.....                      | Milímetro                                     |
| $\mu\text{m}$ .....          | Micrômetro                                    |
| $\text{cm}^3/\text{s}$ ..... | Centímetro cúbico por segundo                 |
| $^{\circ}\text{C}$ .....     | Grau centígrado                               |
| min.....                     | Minuto  |
| V.....                       | Volts   |

|                       |                                     |
|-----------------------|-------------------------------------|
| mA.....               | Miliampère                          |
| H <sub>2</sub> .....  | Hidrogênio                          |
| Ar.....               | Argônio                             |
| O <sub>2</sub> .....  | Oxigênio                            |
| N <sub>2</sub> .....  | Nitrogênio molecular                |
| m/z.....              | Massa sobre carga                   |
| e <sup>-</sup> .....  | Elétron                             |
| eV.....               | Eletronvolt                         |
| M.....                | Molécula Genérica                   |
| e <sub>i</sub> .....  | Elétron incidente (primário)        |
| e <sub>r</sub> .....  | Elétron removido (secundário)       |
| s .....               | Segundo                             |
| M.E.V.....            | Microscópio Eletrônico de Varredura |
| M.O.....              | Microscópio ótico                   |
| AISI.....             | American Iron and Steel Institute   |
| CO <sub>2</sub> ..... | Dióxido de carbono                  |
| CO .....              | Monóxido de carbono                 |
| H <sub>2</sub> O..... | Água                                |
| EI.....               | Energia de Ionização                |

## RESUMO

---

Este trabalho apresenta um estudo sobre a descarbonetação de aços que são submetidos a tratamentos superficiais por plasma.

Para tanto, é realizado o monitoramento das espécies formadas no plasma, usando a técnica de espectrometria de massa durante uma série de experimentos, realizadas em amostras AISI 1045. As análises da microestrutura do material são feitas por microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura.

Para estudar a descarbonetação é usada uma mistura de Ar-O<sub>2</sub>. E, para investigar o comportamento da descarbonetação na presença da mistura gasosa Ar-H<sub>2</sub>, foram avaliados parâmetros como tempo, temperatura, pressão e concentração.

Finalmente, é feita a correlação dos resultados obtidos sobre a descarbonetação com o processo de nitretação. Neste caso, são realizados experimentos com a mistura gasosa de N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>.

## ABSTRACT

---

This work presents a study about decarburization of steels which are submitted to thermochemical treatments by plasma.

The mass spectrometer technique is used to analyse the species formed in the plasma. Studies of samples microstructures are carried out by using Optical Microscopy and Scanning Electron Microscopy techniques.

In order to evidence the decarburization, the Ar-O<sub>2</sub> mixture is used. Parameters such as time, temperature, pressure and concentration were evaluated in the gaseous mixture Ar-H<sub>2</sub>.

Finally, the study shows the correlation between the decarburization and the nitriding process. For the purposes of this investigation, the gaseous mixture N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> was used.

## INTRODUÇÃO

---

A nitretação é um processo termoquímico, muito usado na área de engenharia mecânica para conferir propriedades especiais a superfície de aços, as quais são de vital importância para aplicações que exijam elevada dureza superficial e que mantenham a tenacidade do núcleo. Este tratamento envolve a difusão de nitrogênio para o interior do aço a temperaturas entre 400 e 600°C. Seu principal objetivo é obter elevada dureza superficial, aumento da resistência ao desgaste, à fadiga e à corrosão. Para realizar a nitretação nas peças, pode-se usar diferentes processos, tais como a nitretação gasosa, líquida ou por plasma.

O processo de nitretação realizada por plasma vem ganhando mais aceitação na indústria, por ser pouco ofensivo ao meio ambiente, além do menor consumo de gás e energia, bem como facilidade de controle das variáveis envolvidas. Também, devido ao bombardeamento e pulverização da superfície pelas espécies formadas no plasma o tempo de tratamento pode ser reduzido de maneira significativa [1]. Por todos estes motivos este processo vem sendo amplamente estudado nos últimos anos. Na França [2], tratamentos de superfície por plasma correspondem a aproximadamente 2% do número total de tratamentos das indústrias mecânicas. Contudo, as pesquisas e tentativas de desenvolvimento são de maior ordem de magnitude.

Com o intuito de melhor entender a nitretação, muitos pesquisadores buscam conhecer as reações envolvidas neste processo na tentativa de identificar aquelas que estejam relacionadas aos mecanismos que permitam sua otimização, de maneira a torná-lo mais atraente e competitivo ao mercado das indústrias mecânicas.

Muitos estudos são voltados as reações ou fenômenos que acontecem paralelamente a nitretação, é o caso de reações com carbono que podem ocorrer na superfície do material, e que resultam na descarbonetação deste.

A descarbonetação é a diminuição do teor de carbono da superfície do aço devido as interações com o meio de processamento a elevadas temperaturas. A diminuição do teor de carbono causa uma degradação das propriedades mecânicas do aço, tais como a diminuição da dureza e da resistência mecânica.

Neste trabalho, a descarbonetação é avaliada em função de parâmetros tais como tempo, temperatura, pressão e concentração de  $H_2$ . Com o intuito de contribuir na compreensão dos mecanismos que regem o processo de nitretação procuramos, também, correlacionar os resultados obtidos sobre a descarbonetação com o processo de nitretação por plasma.



A espectrometria de massa é utilizada principalmente para evidenciar a descarbonetação, através do estudo sobre a formação das espécies do plasma que possam estar relacionadas ao processo. As técnicas de microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura são utilizadas nas análises das amostras, para auxiliar na investigação sobre o mecanismo da descarbonetação.

No desenvolvimento do trabalho, as análises realizadas no plasma foram correlacionadas com os resultados das análises das amostras.

Este trabalho está estruturado da seguinte maneira:

No capítulo I, é apresentada uma revisão sucinta da literatura sobre os tratamentos termoquímicos, onde se descrevem, entre outros, o processo de nitretação por plasma, e abordam-se aspectos do plasma relacionados com o processo de nitretação.

No capítulo II, ainda através de uma revisão da literatura, comenta-se sobre a estrutura do aço e reúnem-se também alguns tópicos sobre a difusão que ocorre em materiais sólidos.

No capítulo III, são descritos os procedimentos experimentais e a metodologia de trabalho.

No capítulo IV, discutem-se os resultados experimentais.

No capítulo V, são apresentadas, em tópicos, as conclusões inferidas no trabalho.

Finalmente, no capítulo VI, apresenta-se a bibliografia usada neste trabalho.

## **CAPÍTULO I – TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS**

---

Neste primeiro capítulo pretende-se apresentar alguns tópicos sobre os tratamentos termoquímicos, em especial a nitretação por plasma, que é alvo de parte das discussões desta dissertação. Ainda neste capítulo, será apresentado alguns itens sobre o plasma.

### **1 - TRATAMENTO TERMOQUÍMICO**

Em muitas áreas da engenharia é notadamente reconhecido que, para se obter um ótimo desempenho de algum componente, é geralmente necessário que se faça uso de tratamentos superficiais, no intuito de melhorar as suas propriedades: mecânicas (dureza, ductilidade, tenacidade, fluência, elasticidade); químicas (corrosão, oxidação); ou tribológicas (atrito, desgaste adesivo, abrasivo e erosivo).

Em uma série de aplicações, é necessário que ligas Fe-C passem por tratamentos termoquímicos, por exemplo, antes delas serem utilizadas na construção mecânica.

Os tratamentos termoquímicos visam o endurecimento superficial do material, alterando a composição química até uma certa profundidade, a qual dependerá, além da composição química do meio, da temperatura de tratamento, e do tempo de permanência em contato com o meio em questão. Estes tratamentos aumentam também a dureza e a resistência ao desgaste superficial, ao mesmo tempo que mantêm o núcleo do material dúctil e tenaz. Estas características têm grande importância em aplicações da engenharia, sobretudo porque pelo emprego de aços com elementos de liga, pode-se conseguir um núcleo de elevada resistência e tenacidade, com superfície extremamente dura, resultando num material capaz de suportar um alto grau de tensão.

Os principais tratamentos termoquímicos [3] são :

☞ **Cementação** - Consiste na introdução de carbono na superfície de aços de baixo carbono, de modo que eleve o teor superficial desse elemento até valores entre 0,8 e 1%, até uma profundidade de 2 mm, dependendo da temperatura, do tempo em que o aço permanece a esta temperatura e da concentração de carbono na atmosfera de tratamento. A temperatura do

tratamento deve ser elevada até 900 - 950°C para que a estrutura seja capaz de absorver e dissolver o carbono. Através de um resfriamento rápido (têmpera), obtém-se uma superfície extremamente dura (martensita) com núcleo tenaz.

☞ **Cianetação** - Também chamada carbonitretação líquida, consiste no aquecimento do aço a uma temperatura acima da temperatura crítica (acima da linha  $A_1$ , no diagrama ferro-carbono [3]), num banho de sal de cianeto fundido, acarretando enriquecimento superficial de carbono e nitrogênio simultaneamente. Segue-se resfriamento em óleo, água ou salmoura e, assim, obtém-se uma superfície dura e resistente ao desgaste. A faixa de temperatura varia de 760 a 870°C, e o tempo dentro do banho de sal fundido varia de 30 a 60 min. A espessura da camada cianetada varia, em geral, de 0,10 a 0,30 mm. O processo é aplicado em aços-carbono de baixo teor de carbono.

☞ **Carbonitretação** - Também chamada de cianetação a gás ou nitrocarbonetação, consiste em submeter o aço a uma temperatura elevada numa atmosfera gasosa que pode fornecer carbono e nitrogênio simultaneamente, que são absorvidos pela superfície do metal, formando uma camada dura e resistente ao desgaste. Trata-se de uma modificação no processo de cementação a gás, onde, introduz-se amônia na atmosfera gasosa carburizante. A temperatura varia de 700 a 900°C; e a espessura das camadas carbo-nitretadas varia, geralmente, de 0,07 a 0,7 mm.

☞ **Nitretação** - Consiste no endurecimento superficial do aço através da introdução de nitrogênio, sob a ação de um ambiente nitrogenoso, a temperatura situando-se entre 500 e 560°C. Obtém-se, além de alta dureza superficial e elevada resistência ao desgaste, melhor resistência à fadiga e à corrosão. Isto se deve ao fato de que o processo introduz tensões residuais de compressão na superfície do material, além da camada nitretada possuir elevada resistência mecânica.

Por ser um processo onde se consegue excelentes características a temperaturas mais baixas, quando comparado com os processos de cementação, cianetação ou carbonitretação (significando dizer que na indústria consegue-se um menor consumo de energia), a nitretação tem sido bastante pesquisada.

Neste processo, o endurecimento superficial é obtido pela ação do nitrogênio, quando o aço é aquecido em um ambiente nitrogenoso. Os átomos de nitrogênio são absorvidos na superfície e difundem para o interior do material, reagindo com os átomos de ferro, formando nitretos de ferro, tais como os compostos  $\text{Fe}_4\text{N}$  (fase  $\gamma'$ ) ou  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$  (fase  $\epsilon$ ).

No processo de nitretação clássico, a faixa de temperaturas é mais baixa do que na cementação, situando-se entre 500 e 560°C e, conseqüentemente, não ocorre transformação de fase quando do seu resfriamento até a temperatura ambiente. Logo, as peças tratadas por este método praticamente não sofrem variações dimensionais [4]. Esse fato acarreta menor probabilidade de empenamento das peças durante o tratamento. Além disso, a camada superficial, uma vez nitretada, apresenta-se suficientemente dura para as aplicações desejadas, não exigindo qualquer tratamento térmico posterior.

Para realizar a nitretação, pode-se usar diferentes processos, tais como a gasosa, a líquida e a por plasma. Neste trabalho a técnica de nitretação por plasma foi a escolhida e, por isto, será abordada com mais detalhes.

## 2 - NITRETAÇÃO A PLASMA

Neste processo, as peças a serem nitretadas são colocadas no interior de uma câmara, a qual constitui o reator de nitretação, e que se caracteriza por não possuir elementos de aquecimento.

As modificações na superfície da peça ocorrem através da interação com o plasma, sem formação de depósito.

Essas peças, que constituem o cátodo, ficam isoladas eletricamente das paredes da câmara. As paredes da câmara propriamente dita, constituem o ânodo.

Os íons positivos do nitrogênio, produzidos na região luminescente, são atraídos em direção às peças, polarizadas negativamente em relação às paredes; eles chocam-se com as superfícies das peças, provocando o aquecimento e, por conseguinte, a difusão do nitrogênio.

### 3 – PLASMA

Chapman [5], define o plasma como “um gás parcialmente ionizado, constituído de igual número de cargas positivas e negativas, além de um grande número de espécies neutras”. Isto significa dizer que uma fração dos átomos/moléculas foi ionizada, e que estes íons, elétrons e átomos/moléculas ionizadas do gás coexistem na câmara do reator.

É importante dizer que o gás ionizado tem propriedades únicas. Na maioria dos materiais, a dinâmica de movimento é determinada pelas forças entre regiões próximas à vizinhança do material submetido a tratamento. No plasma, a separação de cargas entre íons e elétrons aumenta o campo elétrico, e o fluxo de partículas carregadas aumenta as correntes e campos magnéticos. Esses campos resultam em um sistema reativo complexo, de considerável utilidade prática e algumas vezes de grande beleza.

Há duas classificações gerais de como os plasmas são usados. A primeira envolve o uso de íons do plasma, que podem ser acelerados para a bainha anódica e, sobretudo, a catódica. A energia cinética destes íons acelerados pode ser usada no desgaste físico da superfície, ou para implantar o íon abaixo da superfície bombardeada. O segundo uso geral do plasma é para gerar espécies energéticas ou metaestáveis, tais como estados excitados dos átomos e íons, espécies químicas ativas das moléculas (radicais), ou fótons. Essas espécies poderão causar vários fenômenos na superfície, tais como a gravura (etching) ou a deposição, que não ocorreriam, sem a presença do plasma [6].

Alguns conceitos sobre o comportamento dos gases serão úteis no entendimento de tópicos que serão abordados no decorrer deste trabalho.

#### 3.1 – TEMPERATURA E ENERGIA CINÉTICA

A temperatura de um gás é a manifestação da quantidade ou intensidade do movimento molecular. Quando um conjunto de átomos é colocado dentro de uma câmara fechada, estes átomos absorvem energia do meio, devido ao impacto com as paredes. A energia do gás é estocada na forma de energia cinética translacional (e no caso de moléculas, também nos estados vibracional e rotacional). Pelo fato das moléculas do gás estarem em movimento, freqüentes

colisões ocorrem entre as moléculas e as paredes, e entre as próprias moléculas, causando o intercâmbio de energia [5].

A equação 1 mostra que a energia cinética média de cada constituinte molecular, depende da temperatura absoluta:

$$\frac{1}{2} m \overline{c^2} = \frac{3}{2} kT \quad (1)$$

onde  $m$  é a massa de uma molécula,  $\overline{c^2}$  é a velocidade média quadrática, e  $k$  é a constante de proporcionalidade, conhecida como constante de Boltzman, e que possui um valor de  $1,38 \times 10^{-16}$  ergs/K.

### 3.2 – PRESSÃO

Uma molécula possui energia própria (vibracional). Por isto, dentro de um recipiente fechado, a mesma continuará em movimento, chocando-se com as paredes da câmara e com outras moléculas. Cada vez que uma molécula colide contra uma parede, ela exerce uma força. A força total por unidade de área da parede devido a todos os átomos é conhecida como pressão.

Chapman [5] mostra que, através de uma série de deduções e considerações, chega-se a seguinte expressão (equação 2) para representar a pressão dentro da câmara:

$$P = (nm\overline{c^2})/3 \quad (2)$$

Onde  $p$  é a pressão na câmara,  $n$  é a densidade dos átomos,  $m$  é a massa de um átomo e  $\overline{c^2}$  é a velocidade média quadrática.

Esta expressão mostra como a pressão no plasma dentro da câmara depende diretamente da densidade dos átomos do gás, sua massa e sua velocidade média quadrática. Também observa-se porque o aumento da temperatura leva a um aumento de pressão no sistema; o aumento na temperatura aumenta a energia cinética que, por sua vez, aumenta a velocidade média quadrática e, conseqüentemente, a pressão.

### 3.3 – A DESCARGA ELÉTRICA

A aplicação de uma diferença de potencial elétrico entre dois eletrodos num sistema fechado, na presença de um gás à baixa pressão, gera uma descarga elétrica. Esta descarga cria condições favoráveis à geração dos pares elétron-íon e subseqüentes interações inelásticas entre as partículas do gás e elétrons energéticos.

Dependendo da relação entre a tensão aplicada e a corrente gerada no plasma, diferentes regimes de descargas podem ser obtidas, como pode ser visto na figura 1.

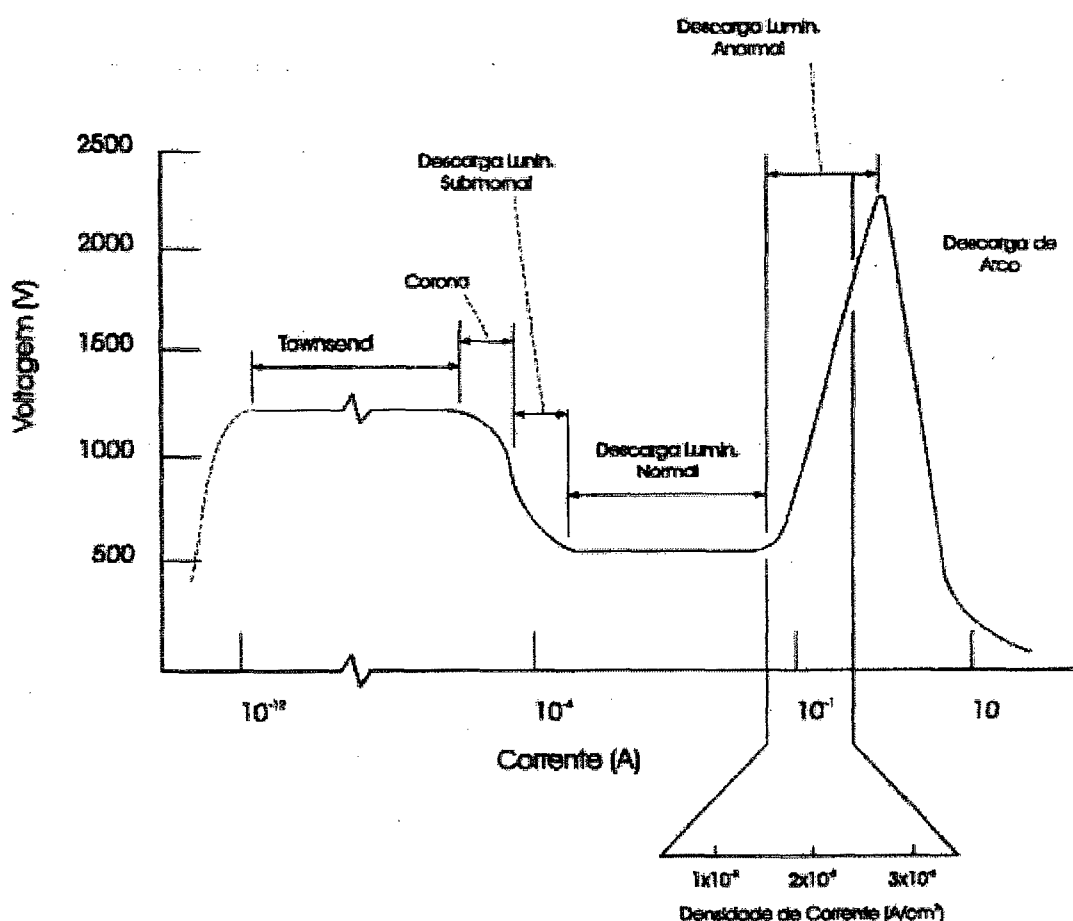


Figura 1 - Representação corrente-voltagem na descarga elétrica [5].

Na representação, pode-se observar que as descargas de Townsend e Corona são de baixa corrente e conseqüentemente não envolvem totalmente o cátodo. Este é um dos motivos pelo qual estas descargas não são usadas no processo de nitretação de metais.

A descarga luminescente Normal, embora seja estável e apresente um aumento da corrente sem variação da tensão, não envolve totalmente o cátodo (amostra), o que torna o tratamento não uniforme. O aumento da corrente se dá devido ao aumento da área recoberta pela descarga, até chegar ao início do regime Anormal.

A região luminescente Anormal é a mais indicada para ser usada no processo de nitretação pois, nesta região, a voltagem e a corrente aumentam simultaneamente e o cátodo (amostra) é completamente envolto pela descarga. Estas características permitem uma boa uniformidade da camada nitretada e o controle da descarga.

### **3.3.1 - Parâmetros da Descarga**

A interação das espécies do plasma com a superfície das amostras é função dos parâmetros da descarga. O conhecimento dos parâmetros da descarga e como eles controlam o processo são os principais pré-requisitos para uma boa condição de tratamento [7]. Os principais parâmetros são:

- a voltagem, que controla as espécies ativas (íons, moléculas e átomos excitados) no plasma;
- a corrente, que controla a população das espécies e estas, por sua vez, controlam a taxa de “sputtering”;
- a pressão, que controla a espessura e a uniformidade da camada de compostos;
- a mistura gasosa e a temperatura, que controlam as fases presentes e a espessura da camada de compostos;
- e o tempo, que controla a profundidade da camada de difusão.

### **3.3.2 - Arquitetura da Descarga**

A figura 2 mostra a distribuição do Potencial do Plasma entre dois eletrodos (ânodo e cátodo) numa descarga luminescente anormal. Observa-se três regiões distintas; a região catódica, a região luminescente e a região anódica.



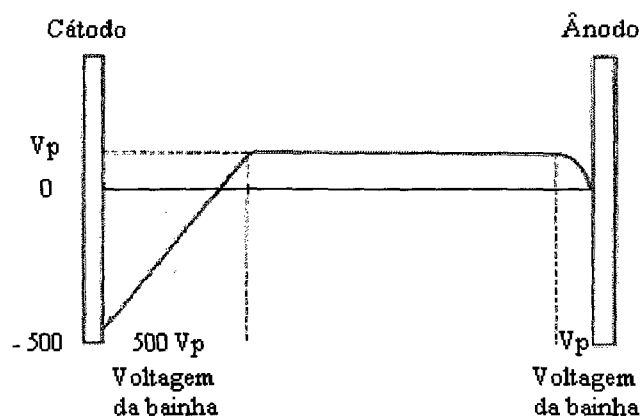


Figura 2 – Distribuição do Potencial em uma descarga Anormal [4].

Na região catódica, há um campo elétrico muito forte. Os íons provenientes da região luminescente são acelerados em direção ao cátodo. Esses íons, ao colidirem com o cátodo, causam a emissão de elétrons secundários que são acelerados em direção à região luminescente. Desta maneira, adquirem energia necessária para causarem ionizações, dissociações ou excitações de átomos e moléculas. Em razão desta energia dos elétrons, a secção de choque elétron-molécula é pequena e ocorrem poucas colisões. Por esta razão a bainha catódica é escura quando comparada com a região luminescente [4].

Na região luminescente, ocorre a maior parte das ionizações no plasma. Estas ionizações se devem a grande quantidade de elétrons secundários provenientes da bainha catódica, conforme foi comentado. Nesta região o gás ionizado é uma mistura neutra de elétrons, íons e partículas neutras. Com esta distribuição uniforme de cargas positivas e negativas, o campo elétrico é nulo e, portanto, o potencial do plasma ( $V_p$ ) nesta região é aproximadamente constante, da ordem de 10 V [8].

Na região anódica, o potencial decresce de  $V_p$  até zero. Da mesma forma que nas proximidades do cátodo existe uma região com algumas características específicas, na região do ânodo existe a região denominada de anódica. Mas, neste caso, a diferença de potencial é menor do que na região catódica, contribuindo muito pouco na manutenção da descarga.

## CAPÍTULO II - DIFUSÃO

---

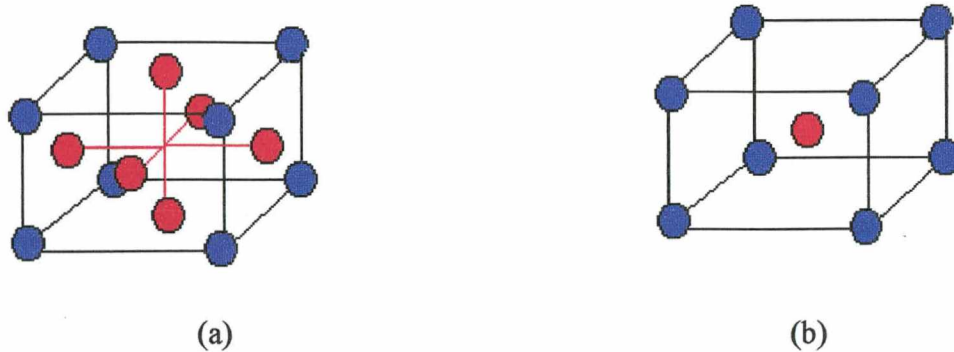
Neste capítulo, pretende-se abordar o principal mecanismo que rege a descarbonetação, a difusão. O conhecimento de uma série de tipos de difusão e de seus possíveis mecanismos atômicos ajudam a compreender o fenômeno de uma forma mais clara.

Outros itens serão abordados, tais como a alotropia do ferro puro (para que se possa ter uma idéia sobre os diferentes arranjos cristalinos do ferro) e a estrutura do aço (onde serão definidos os principais constituintes deste) que tem o objetivo de ajudar a entender o mecanismo da difusão.

### 1 - ALOTROPIA DO FERRO

O ferro é um metal puro que se caracteriza por apresentar várias fases alotrópicas, isto quer dizer que ocorrem mudanças, reversíveis, em sua estrutura cristalina, sob determinados intervalos de temperatura, sem haver variações químicas da composição.

O ponto de fusão do ferro é em  $1538^{\circ}\text{C}$ , abaixo desta temperatura, o ferro cristaliza-se de acordo com um reticulado cristalino do tipo cúbico de corpo centrado (com átomos de Fe nos vértices e nos centros das faces, como pode ser visto na figura 3a) e é chamado de Ferro- $\delta$  (ferro delta). Esta forma persiste estável até que se alcance a temperatura de  $1394^{\circ}\text{C}$  onde ocorre uma redistribuição espontânea dos átomos e forma-se um novo reticulado, o cúbico de face centrada (os átomos deste elemento se encontram nos vértices e no centro desta célula, um esquema desta estrutura pode ser visto na figura 3b) e esta forma alotrópica é chamada de Ferro- $\gamma$  (ferro gama). Baixando mais a temperatura até cerca de  $912^{\circ}\text{C}$ , ocorre uma nova transformação alotrópica, com novo rearranjo atômico, voltando o reticulado a readquirir a forma cúbica de corpo centrada; essa forma alotrópica é conhecida como Ferro- $\alpha$  (ferro alfa). Abaixo de  $912^{\circ}\text{C}$  não ocorre mais qualquer rearranjo atômico.



*Figura 3 - Representação esquemática de uma estrutura  
(a) cúbica de face centrada e uma (b) cúbica de corpo centrado.*

A principal consequência do fato do ferro possuir as estruturas alotrópicas alfa  $\alpha$  e gama  $\gamma$ , que são diferentes e de grande importância prática nos tratamentos térmicos das ligas ferro-carbono, é a seguinte: o ferro gama pode manter em solução o carbono, ao passo que o ferro alfa não. Na realidade o ferro alfa pode manter em solução uma quantidade pequena de carbono (0,008% à temperatura ambiente) tão pequena, entretanto, que pode ser desprezada em primeira aproximação.

## 2 - ESTRUTURA DO AÇO

O aço é uma liga de ferro-carbono, que contém em geral 0,008% de carbono até aproximadamente 2,11% de carbono, além de conter certos elementos residuais, resultantes dos processos de fabricação (Mn, Si, P e S).

Os limites, dizem respeito a solubilidade do C na estrutura cristalina do ferro, ou seja, o limite inferior (0,008%) é a máxima solubilidade do carbono no ferro à temperatura ambiente; enquanto o limite superior (2,11%) corresponde a máxima solubilidade de carbono no ferro na temperatura de 1148°C.

A figura 4, mostra o diagrama da liga binária Fe-C para teores de carbono até 6,7%. Esse diagrama é geralmente representado até 6,7% de carbono, porque este elemento forma com o ferro o composto  $\text{Fe}_3\text{C}$  que contém, aproximadamente, 6,7% de carbono. Por outro lado, pouco ou nada se conhece acima desse teor; na realidade, acima de 4% a 4,5% de carbono, essas ligas apresentam pequena ou nenhuma importância comercial.

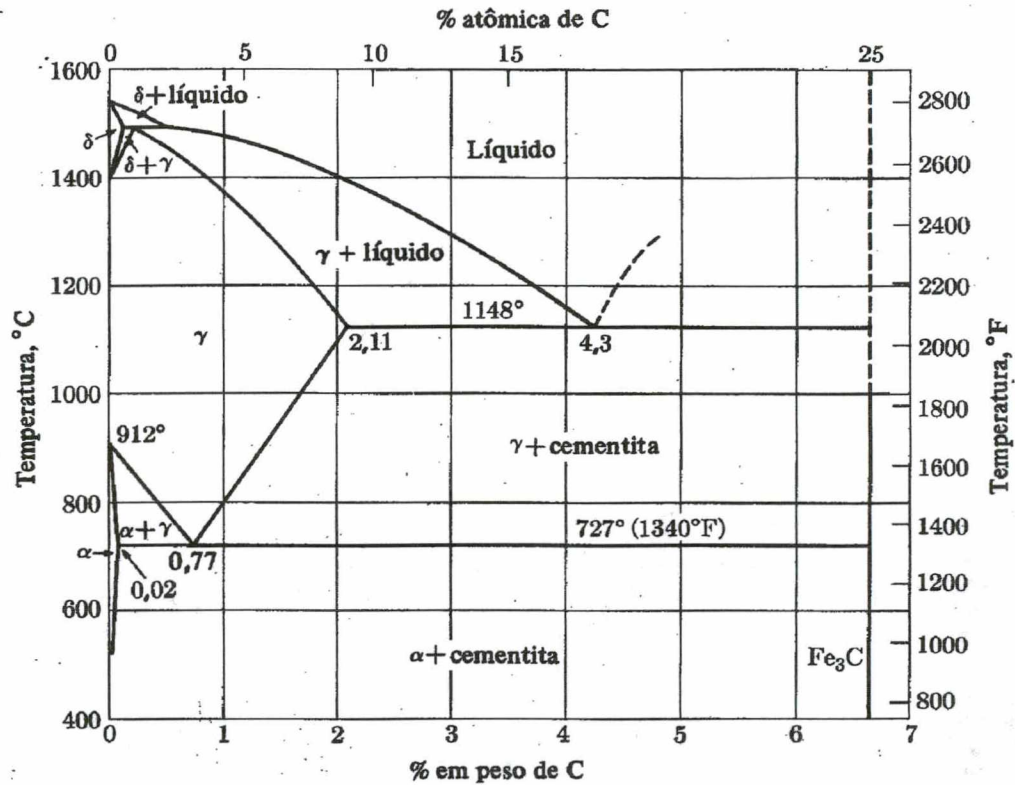


Figura 4 - Diagrama de equilíbrio Fe-C [9]

Os constituintes básicos dos aços são a austenita, ferrita, cementita e perlita.

A austenita nos aços carbono comuns, só é estável acima de 727°C; consta de uma solução sólida de carbono no ferro gama e apresenta uma estrutura de grãos poligonais irregulares; possui boa resistência mecânica e apreciável tenacidade; é não magnética.

A ferrita é ferro no estado alotrópico alfa, contendo em solução traços de carbono; apresenta também uma estrutura de grãos poligonais irregulares, possui baixa dureza e baixa resistência a tração, cerca de 275 MPa, mas excelente resistência ao choque e elevado alongamento.

A cementita é o carboneto de ferro Fe<sub>3</sub>C contendo 6,67% de carbono, muito dura, quebradiça, é responsável pela elevada dureza e resistência dos aços carbono, assim como pela sua menor ductilidade. Possui estrutura cristalina ortorrômbica.

A perlita é a mistura de 88,5% de ferrita e 11,5% de cementita, na forma de lamelas finas (de espessura raramente superior a um milésimo de milímetro) dispostas alternadamente. As propriedades mecânicas da perlita são, portanto, intermediárias entre as da ferrita e da cementita, dependendo, entretanto, do tamanho das lamelas de cementita. Sua resistência a tração é, em



média, 735 MPa. A proporção de perlita num aço cresce de 0% para ferro até 100% para aço eutetóide (0,77% de carbono) de modo que um aço com 0,5% de carbono, por exemplo, apresentará cerca de 65% de perlita [10].

Os aços carbono constituem o mais importante grupo de materiais utilizados na engenharia e na indústria. De fato, as propriedades mecânicas desses aços simplesmente com carbono, sem qualquer elemento de liga, e na maioria dos casos também sem qualquer tratamento térmico, são suficientes para atender à maioria das aplicações na prática.

### 3 - DIFUSÃO

A ocorrência de diversos fenômenos de transporte de massa dentro de um sólido e entre sólido-sólido, ou até mesmo entre um sólido-líquido e sólido-gás são controlados por difusão.

A difusão é o movimento dos átomos, íons, ou moléculas como resultado da agitação térmica (vibração atômica) [11].

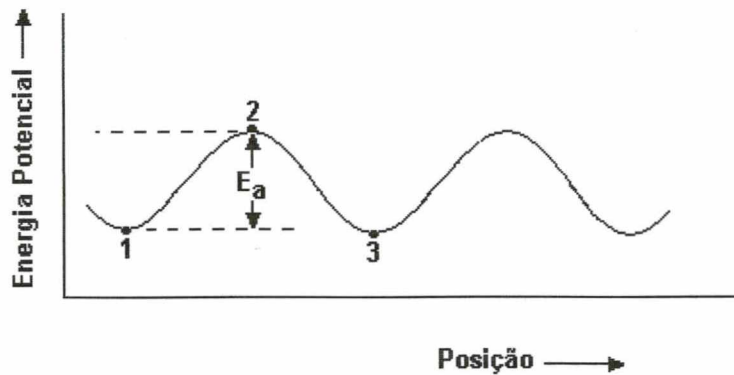
O movimento das espécies é sempre obstruído pelos átomos ou partículas vizinhas; levando desta maneira a uma série de colisões aparentemente sem um alvo certo, é o chamado movimento randômico dos átomos, o resultado final de um grande número destes eventos pode ser um deslocamento global específico de matéria, com uma tendência na direção de seu gradiente de concentração.

A difusão é muito rápida em gases e líquidos, mas é um processo lento nos sólidos, onde o movimento dos átomos é grandemente restrito. Apesar disto, a difusão é a responsável pela maioria das reações sólido-sólido.

A difusão é um processo espontâneo [11], podendo ser encarada como um processo que diminui a energia livre ou, alternativamente, que aumente a entropia do sistema.

Para qualquer átomo ou molécula se mover de uma posição para outra da estrutura do cristal é preciso ultrapassar a barreira da energia potencial e deve haver um lugar na estrutura para onde o átomo possa ir (figura 5). Isto requer que haja uma certa energia de ativação que origine a vibração térmica dos átomos ou moléculas, e a presença de vazios na estrutura ou defeitos no cristal. No caso de átomos intersticiais, eles pulam de uma posição intersticial para outra fazendo uma leve pressão entre os átomos do cristal. Desta maneira o número de átomos que difundem correspondem ao número de átomos ativados passando sobre a barreira de energia

por unidade de tempo. Na figura 5,  $E_a$  é a energia de ativação necessária para ultrapassar a barreira potencial quando um átomo pula de uma posição para outra. As posições 1 e 3 são posições de equilíbrio na estrutura. A posição 2, é a posição de átomo difundindo em um estado ativado [11].



*Figura 5 - Energia Potencial de migração dos átomos como uma função de sua posição na rede.*

O movimento atômico na difusão se realiza geralmente na direção de maior para menor concentração, o que leva a equalização da concentração, dentro de uma fase simples.

A difusão através do sólido é governada pela lei de Fick (equação 3), e conhecida como 'Primeira Lei de Fick'.

$$J = - D \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (3)$$

Onde,  $J$  é o fluxo ou densidade da corrente difusiva, ou seja, é a quantidade de material (conjunto do número de átomos) difundindo por unidade de tempo por unidade de área perpendicular ao eixo  $x$ . A constante de proporcionalidade  $D$  é o coeficiente de difusão;  $c$  é a concentração do volume dos átomos, e  $x$  é a distância ao longo da direção em que ocorre a difusão. A equação 3 indica que  $J$  e  $dc/dx$  tem sinais opostos, isto significa que a corrente de difusão  $J$  está em direção oposta ao gradiente de concentração.

O coeficiente de difusão ou difusividade,  $D$ , pode ser expresso em função da temperatura, como mostra a equação 4.

$$D = D_0 \exp (-E_a / kT) \quad (4)$$

Onde  $D_0$  é uma constante que inclui vários fatores independentes da temperatura,  $E_a$  é a energia de ativação para a ocorrência dos movimentos atômicos da difusão,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura em Kelvin.

A figura 6 permite-nos comparar, no ferro- $\alpha$ , a difusividade dos elementos carbono, nitrogênio e hidrogênio que são elementos intersticiais com elementos que são substitucionais, Mo, Cr, Si, etc. Pode-se observar que os elementos intersticiais tem difusividade maior em relação aos átomos substitucionais, este fato torna possível a ocorrência de alguns processos tecnológicos como é o caso da nitretação, e conseqüentemente também facilita a ocorrência da decarbonetação no aço durante estes processo tecnológicos.

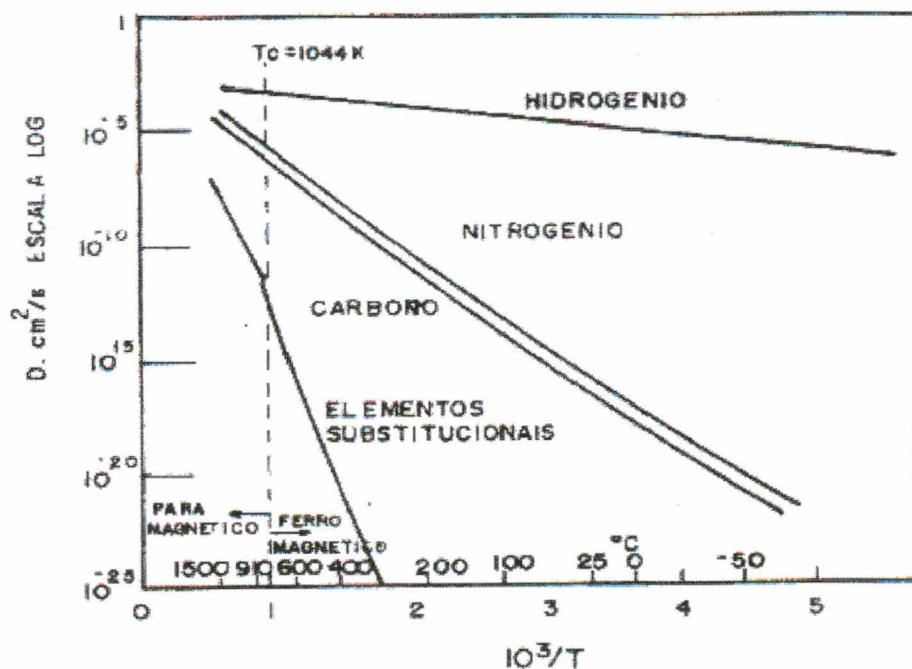


Figura 6 - Difusividades de solutos intersticiais e substitucionais na ferrita. [12]

A figura 7, apresenta o diagrama de equilíbrio ferro-nitrogênio. Na faixa entre 0,1 e 5,6 % de nitrogênio e na temperatura de aproximadamente 590°C, a estrutura cristalina do ferro tende a mudar de arranjo atômico, passando de um arranjo do tipo CCC (ferro- $\alpha$ ) para um do tipo CFC (ferro- $\gamma$ ).



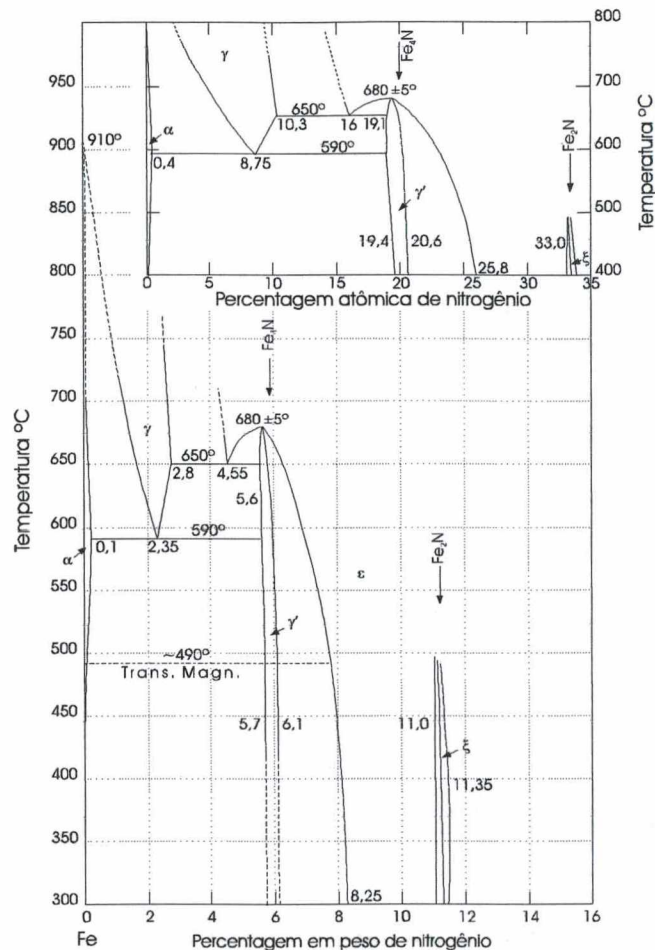


Figura 7 – Diagrama de equilíbrio Ferro-Nitrogênio [9]

A difusão dos átomos se processa mais facilmente em estruturas do tipo CCC do que em estruturas do tipo CFC, em função de seu fator de empacotamento.

O fator de empacotamento atômico de uma estrutura CCC é de 0,68 e de uma estrutura CFC é de 0,74 [9]. Isto quer dizer que uma estrutura CFC tem vazios intersticiais maiores, porém o caminho de passagem entre os vazios são menores do que em uma estrutura CCC, o que dificulta a difusão intersticial. Como exemplo podemos citar a difusão do nitrogênio, que à 400°C tem uma difusividade no ferro-α (CFC) de aproximadamente  $10^{-17}$  m<sup>2</sup>/s, enquanto que no ferro-γ (CCC), para a mesma temperatura, é de aproximadamente  $10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s.

Na composição eutetóide, o sistema Fe-N muda de CCC para CFC (como já comentado) em 590°C e, assim, a difusividade do nitrogênio no ferro deve ser maior para temperaturas um pouco abaixo de 590°C do que para temperaturas um pouco acima de 590°C (até algumas dezenas de graus acima). Isto ajuda a explicar porque na nitretação iônica a camada de nitretos é menor à 600°C do que à 570°C [13].



### 3.1 – MECANISMO DE DIFUSÃO EM SÓLIDOS

A difusão em sólidos ocorre pelo movimento relativo dos átomos ou moléculas dentro da estrutura cristalina. Além disto, a difusão implica em que os átomos sejam relativamente móveis dentro do cristal. Não se pode, portanto, considerar que os átomos estejam fixos a um determinado ponto no reticulado, mas sim, vibrando continuamente (segundo Guy [14] cada átomo vibra  $10^{12}$  vezes por segundo na sua posição da rede), com amplitudes crescentes com a temperatura, que permitem a ocorrência de diversos tipos de mudanças de posição. Estas mudanças de posição estão intimamente ligadas com os vários tipos de defeitos que podem existir no cristal.

Os principais mecanismos pelos quais a difusão pode ocorrer são os seguintes:

- Difusão Intersticial
- Difusão Substitucional

#### 3.1.1 - Difusão Intersticial

Na figura 8a, pode-se observar que um átomo pode ocupar uma posição que não pertence à rede se tornando um átomo intersticial, que pode se mover livremente através de saltos entre os interstícios. Para este salto ocorrer é preciso vencer a barreira, isto é, os átomos da rede devem coincidir suas vibrações de modo a formar uma janela pela qual passe o átomo intersticial.

Um átomo do soluto, quando é suficientemente pequeno para se dissolver intersticialmente, move-se mais rapidamente por este mecanismo. Isto ocorre em especial quando o carbono, nitrogênio, oxigênio e hidrogênio se dissolvem e se difundem nos metais.

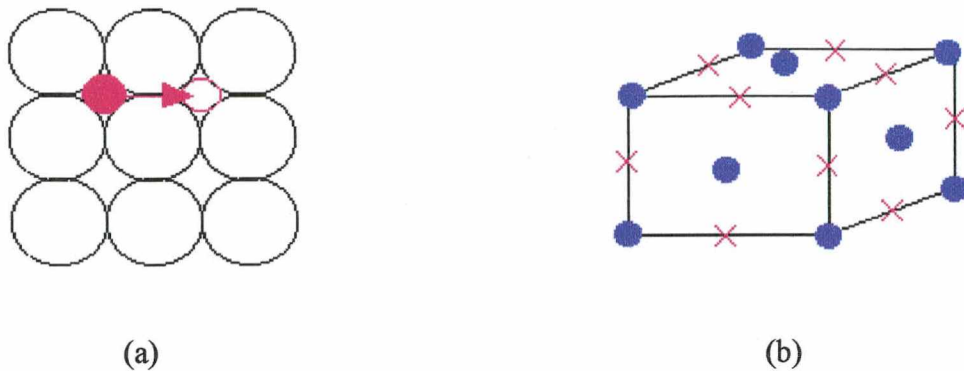


Figura 8 - (a) Plano em uma estrutura CFC mostrando a posição de um átomo intersticial e o caminho deste átomo difundindo pelo mecanismo intersticial [15]. (b) esquema de uma célula unitária CFC mostrando as diferentes posições que um átomo intersticial pode ocupar.

Numa estrutura cristalina cúbica de corpo centrado como a do ferro, por exemplo, átomos de C e N podem ocupar o espaço entre dois átomos de solvente. A figura 8b demonstra esta situação. Pode ser observado que os átomos de C ou N podem ocupar as posições tanto no meio da aresta do cubo como nos centros das faces.

O mecanismo intersticial acontece em ligas para aqueles átomos de soluto que normalmente ocupam posições intersticiais, como por exemplo, C em ferro- $\alpha$  e ferro- $\gamma$ . Se torna dominante em qualquer sólido não-metálico em que a difusão intersticial não distorce muito a rede. Se o átomo intersticial é quase tão grande quanto um átomo normal da rede, então um outro mecanismo de difusão se torna dominante [15].

### 3.1.2.- Difusão Substitucional

A figura 9, mostra que um átomo pode se mover (saltar) para uma posição vizinha na rede e ali ocupar uma lacuna, existente no material. A presença de lacunas no material pode vir de defeitos existentes na estrutura ou mesmo devido a intensa agitação térmica. Para ocorrer os saltos, as vibrações dos átomos substitucionais (do solvente) devem coincidir, de modo a formar uma “janela” pela qual passe o átomo substitucional.

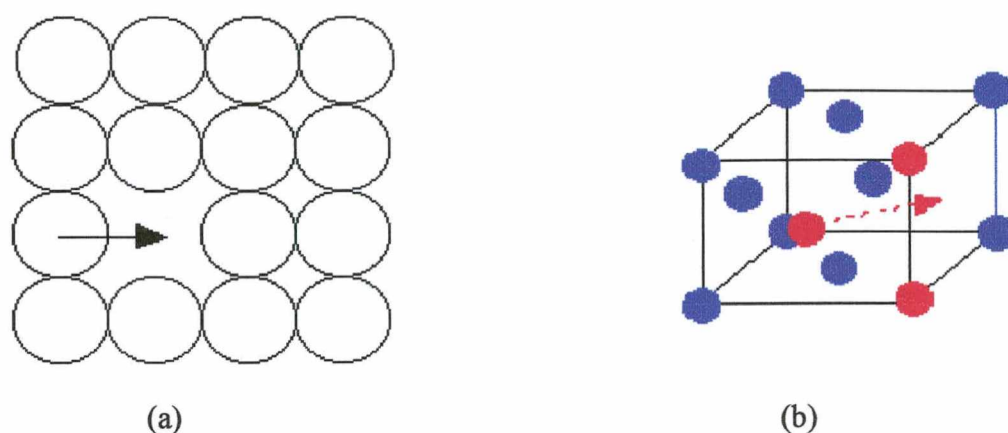


Figura 9 - (a) Plano de uma estrutura CFC mostrando a lacuna (vacância) de um átomo e o caminho pelo qual o átomo se difunde pelo mecanismo substitucional. (b) Esquema de uma célula unitária mostrando como a difusão substitucional pode ocorrer.

Este parece ser o mecanismo mais provável na autodifusão (movimentos de um átomo de uma posição para outra dentro de um material puro) e na difusão de elementos e íons que formam soluções sólidas de substituição com os metais e materiais cerâmicos. Se as lacunas já estiverem presentes, a energia de ativação para a difusão, nesta situação, será apenas a necessária para que um átomo se desligue de um conjunto de vizinhos próximos e se mova para uma lacuna em um outro conjunto de átomos.

O mecanismo substitucional é dominante nos metais CFC e ligas e também pode acontecer em muitos metais CCC e HC [15].

### 3.2 – TIPOS DE DIFUSÃO

Nos metais policristalinos, podemos classificar o movimento dos átomos em três formas distintas. A *difusão em contorno de grão*, que acontece quando o movimento se dá ao longo dos limites dos grãos, a *difusão em superfície* quando acontece na superfície do cristal e a *difusão volumétrica* que se processa através do volume dos grãos. A figura 10 ilustra estes diferentes tipos de difusão.



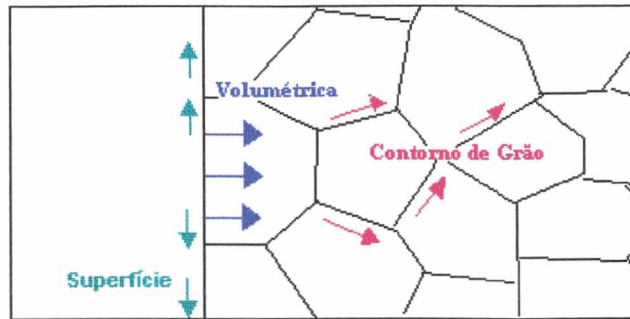


Figura 10 - Ilustração sobre os diferentes tipos de difusão (difusão de superfície, volumétrica e em contornos de grão), que podem ocorrer nos metais policristalinos.

Não pode ser considerado entretanto, que a difusão num metal policristalino, seja uma simples soma das difusões através do cristal, já que cada tipo possui uma velocidade diferente de movimento.

Os três coeficientes podem ser dispostos da seguinte maneira [15]:

$$D_{\text{sup.}} > D_{\text{c.g.}} > D_{\text{vol.}}$$

É de fácil compreensão que a mobilidade de um átomo ao longo do limite do grão ou em uma superfície seja mais alto do que no volume do cristal, isto devido ao fato das interfaces (limites de grão) possuírem uma estrutura mais aberta e portanto oferecerem menos resistência ao movimento atômico.

Os contornos de grão formam uma rede sobre toda a amostra, era de se esperar que este movimento fosse o mais significativo, mas ocorrem perdas constantes de átomos para a rede do metal, quando a concentração de átomos de soluto nos contornos cresce. Este fato neutraliza a velocidade da difusão nos contornos de grão.

A difusão em superfície é a mais significativa pois os átomos nas superfícies livres, são bastantes rápidos, e por isto mesmo desempenham um papel importante num grande número de fenômenos metalúrgicos.

As difusões em contorno de grão e volumétrica possuem dependências diferentes em relação a temperatura, que são significativas nos processos. Quando a temperatura cresce, a difusão volumétrica aumenta mais rapidamente que a difusão ao longo dos contornos de grão. Quando a temperatura diminui, a difusão ao longo dos contornos de grão diminui menos

rapidamente. O resultado disto é que, em temperaturas muito altas, a difusão pelo volume do cristal tende a suplantar a componente de contorno de grão, mas a baixas temperaturas a difusão nos contornos de grão se torna cada vez mais importante na determinação da difusividade [16].

### CAPÍTULO III - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

---

Neste capítulo, apresentaremos uma descrição do equipamento experimental, e da metodologia utilizada durante o estudo, além das técnicas de análises utilizadas no desenvolvimento do trabalho.

#### 1 - DESCRIÇÃO DO EQUIPAMENTO EXPERIMENTAL

Um reator de nitretação, de aço inox, foi usado para produzir o plasma e tratar as amostras. Uma bomba de vácuo rotativa do tipo mecânica, capaz de atingir a pressão de 1,33 Pa ( $10^{-2}$  torr), é acoplada ao reator. Com a introdução dos gases de estudo estabelece-se, no reator, uma pressão de aproximadamente 270 a 400 Pa (2 a 3 torr).

Também foram utilizados multímetros para medição de tensões e correntes no sistema, e fluxímetros para controlar a entrada dos gases no reator.

Ao reator foi acoplado um espectrômetro de massa marca VG, modelo SXP ELITE-600, capaz de analisar espectros de massa de 1 a 600 u.m.a. (unidades de massa atômica). Um computador PC386 é utilizado para aquisição e análise dos dados.

O espectrômetro possui duas câmaras, com sistema de bombeamento independente em cada uma delas. A primeira câmara, chamaremos de câmara intermediária; e, a segunda, de câmara principal. Este conjunto de câmaras constitui-se num sistema de bombeamento diferencial, e permite a “migração” das espécies a serem analisadas para dentro da câmara de análise, que está localizada no interior da câmara principal.

Na câmara intermediária, que fica entre o reator do plasma e a câmara principal, está conectada uma bomba turbomolecular (Balzers, TPH/TPU 240, velocidade de bombeamento de 240 l/s), que é ligada a uma bomba de vácuo rotativa do tipo mecânica (Edwards, EM2-duplo estágio, velocidade de bombeamento de  $4,67 \times 10^{-2}$  m<sup>3</sup>/s). Este conjunto de bombas atinge uma pressão residual de aproximadamente  $1,33 \times 10^{-3}$  Pa ( $10^{-5}$  torr).

À câmara principal, onde se encontra o espectrômetro quadripolar, está conectada uma bomba turbomolecular (Balzers, TPH/TPU 240, velocidade de bombeamento de 240 l/s),



associada a uma bomba de vácuo rotativa do tipo mecânica (Edwards, EM2-duplo estágio, velocidade de bombeamento  $4,67 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{s}$ ). A pressão aí atingida é de aproximadamente  $1,33 \times 10^{-5} \text{ Pa}$  ( $10^{-7} \text{ torr}$ ). A figura 11 mostra uma representação esquemática do sistema experimental que foi usado neste trabalho.

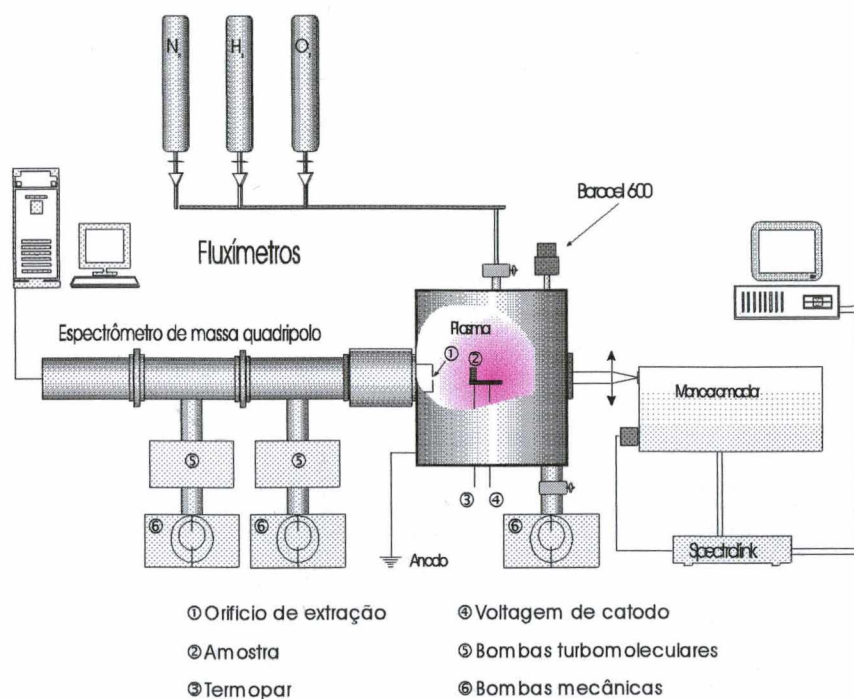


Figura 11 – Representação esquemática do equipamento utilizado no experimento.

Com este equipamento é possível realizar dois tipos de coleta de espécies do plasma. A figura 12 é uma representação dos dois dispositivos que permitem estas coletas.

Na figura 12a, a amostra é colocada a aproximadamente 20 mm do orifício coletor e, deste modo, as espécies são extraídas de uma região que é distante da superfície do material. Portanto, este tipo de configuração não permite a análise das espécies existentes na região próxima a superfície da amostra. A sonda não pode se aproximar mais de 20 mm da amostra (região que inclui a chamada bainha do plasma), pois poderia haver uma perturbação na descarga, provocando alteração na distribuição de campo elétrico e potencial, no interior do reator, comprometendo assim os resultados obtidos.

Seeber [17] em sua dissertação estudou a configuração representada na figura 12b, onde o orifício coletor é feito na própria amostra de tal forma que esta constitui a flange de entrada das

espécies no espectrômetro. Deste modo as espécies são coletadas diretamente da região onde ocorre a interação plasma-superfície.

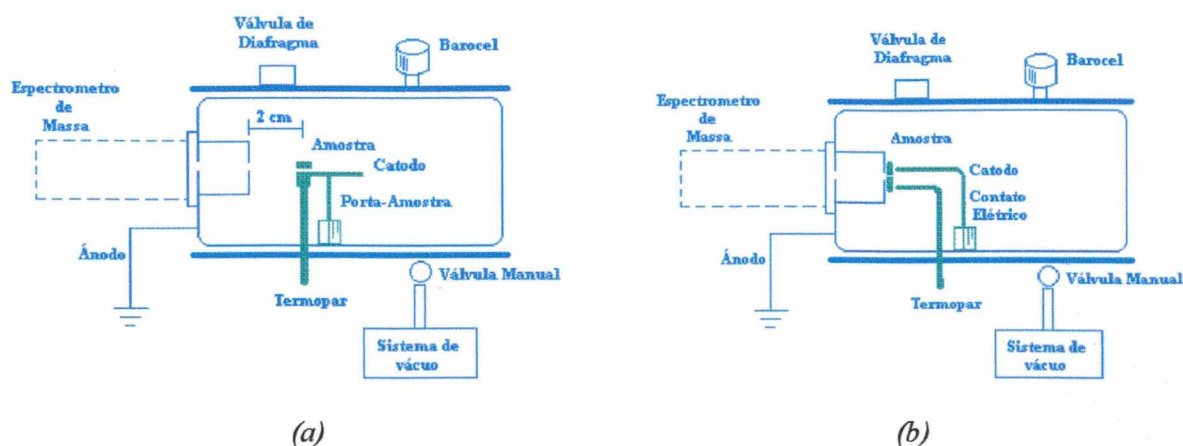


Figura 12 - Representação dos dispositivos de coleta das espécies do plasma.  
 (a) A amostra fica a 20 mm do orifício coletor e;  
 (b) O orifício coletor é a própria amostra.

## 2 – METODOLOGIA

### 2.1 – TRATAMENTO DA AMOSTRA

O estudo foi realizado em duas etapas distintas, uma para realizar a análise das amostras e outra para analisar as espécies formadas no plasma.

Na primeira parte, que chamaremos de etapa 1, as amostras serão tratadas utilizando a primeira representação mostrada anteriormente (figura 12a), mas não será feito o monitoramento das espécies formadas no plasma. Esta configuração permite que utilizemos peças maiores, que facilitam a preparação metalográfica, procedimento este necessário para posteriores análises.

E na segunda parte, que chamaremos de etapa 2, utilizaremos a representação mostrada na figura 12b. Nesta parte do experimento faremos o monitoramento das espécies formadas no plasma. Assim foi escolhido pois, com esta configuração conseguimos analisar o plasma na



região de interface entre o plasma e a superfície da amostra, isto é, a região de interação plasma/superfície.

## 2.2 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Neste trabalho escolheu-se trabalhar com aço convencional AISI 1045, contendo aproximadamente 0,4 % de carbono.

Na etapa 1 do experimento foi utilizado um tarugo com aproximadamente 9 mm de diâmetro. Cortou-se então as amostras com aproximadamente 8 mm de espessura.

Na etapa 2, foram obtidas amostras cilíndricas com aproximadamente 20 mm de diâmetro e 3 mm de espessura, com um orifício no centro, de aproximadamente 0,01 mm de diâmetro.

As amostras passam por um polimento antes do tratamento, afim de retirar possíveis impurezas ou camadas óxidas.

## 2.3 – VARIÁVEIS

Foram fixadas condições padrão para realizar o tratamento das amostras. Em seguida trabalhou-se com cada variável separadamente. As condições padrão foram escolhidas baseadas na literatura e em condições frequentemente utilizadas nos processos de tratamentos termoquímicos por plasma [17, 18, 19]. Utilizou-se 400 Pa (3 torr) de pressão, tempo de 2 horas, fluxo gasoso total de  $2 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ , temperatura de 700°C e concentração de 4%  $\text{H}_2$ . Para tentar descrever o comportamento da descarbonetação do aço por plasma, trabalhou-se com uma variável de cada vez. Na tabela 1 mostram-se as variações utilizadas para cada parâmetro:

Tabela 1 – Variações dos parâmetros utilizados no experimento

|                                 | Padrão | Variações |
|---------------------------------|--------|-----------|
| Pressão (Pa)                    | 400    | 200 ; 530 |
| Tempo (min.)                    | 120    | 7 ; 60    |
| Temperatura ( °C)               | 700    | 300 ; 500 |
| Concentração H <sub>2</sub> (%) | 4      | 25        |

## 2.4 – DESCARGAS

As amostras foram tratadas em descargas de Ar-O<sub>2</sub> e Ar-H<sub>2</sub>. Estas descargas nos auxiliarão no estudo do comportamento da descarbonetação na ausência de nitrogênio, evitando assim que o resultado fique “mascarado” devido a formação da camada de nitreto.

Também foi realizada uma descarga de N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>, de forma a estabelecer-se uma correlação da descarbonetação com o processo de nitretação.

O hidrogênio utilizado nas misturas é um gás geralmente usado antes do processo de nitretação. Ele auxilia na limpeza prévia dos resíduos óxidos e de impurezas [18], assim como também durante o processamento, pois sempre existem espécies de O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, presentes no reator como impurezas dos gases de trabalho e adsorvidos nas paredes do reator.

A voltagem utilizada no processo variou muito de acordo com a mistura gasosa, temperatura e pressão usadas, mas os valores característicos situavam-se na faixa de 450-600 V, para uma corrente correspondente de 70-90 mA.

### 3 - TÉCNICAS DE ANÁLISE

#### 3.1 – ANÁLISE DO PLASMA

##### 3.1.1 – Espectrometria de massa

A Espectrometria de massa é uma técnica usada em análise molecular. Através dela é possível estudar-se as espécies neutras, tanto estáveis quanto instáveis (como os radicais e as espécies excitadas), e carregadas (íons positivos e negativos) presentes no meio analisado.

Como já foi visto (item 1 deste capítulo), o espectrômetro de massa está acoplado ao reator de plasma, auxiliando na identificação das espécies químicas presentes no plasma. O estudo irá se basear na análise das espécies eletricamente neutras extraídas do espectrômetro, durante o processo de descarbonetação.

Por ser esta técnica menos difundida que as outras usadas na caracterização das amostras (Microscópio Ótico e Microscópio Eletrônico de Varredura), daremos uma descrição um pouco mais detalhada do equipamento e de seus fundamentos. Mais detalhes sobre o assunto podem ser encontrados na literatura [4, 8, 17, 20].

No espectrômetro, as espécies são ionizadas por impacto eletrônico em uma fonte de íons, e em seguida, aceleradas para dentro de um analisador de massa do tipo quadripolar, capaz de selecionar íons a partir da sua razão massa sobre carga ( $m/z$ ). A figura 13 mostra um diagrama de bloco que representa um espectrômetro de massa.

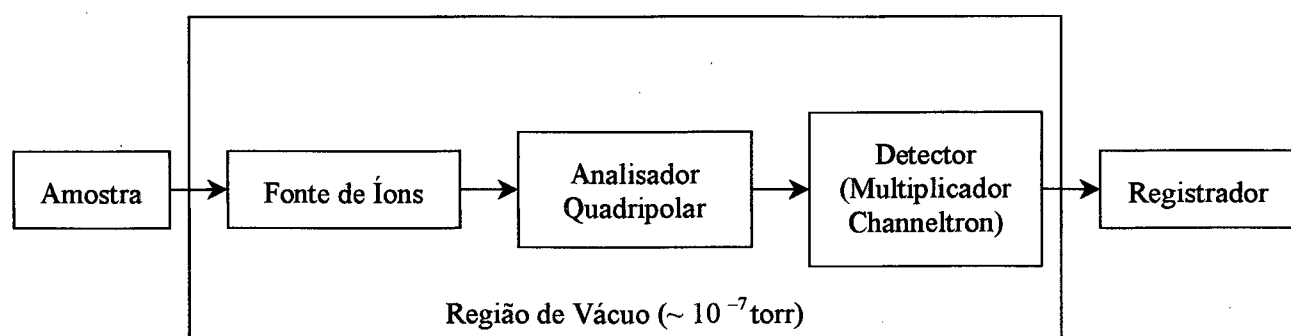
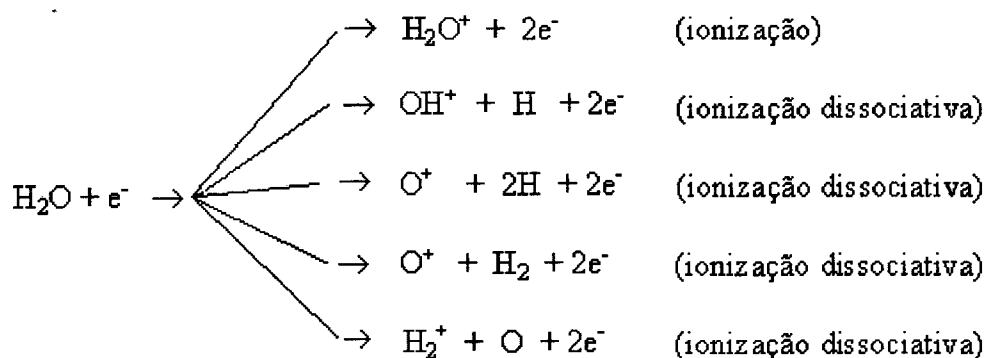


Figura 13 - Diagrama de bloco de um espectrômetro de massa [21].

Após serem selecionados, os íons geram uma corrente elétrica que incide sobre um multiplicador de elétrons do tipo Channeltron. Neste multiplicador, o sinal emitido pelo analisador é amplificado para que um circuito eletrônico possa interpretá-lo e apresentá-lo na forma de espectro de massa.

O espectro de massa de um sistema gasoso representa a composição em massa ( $m/z$ ) das espécies iônizadas produzidas à partir da ionização dos componentes do sistema.

Assim, por exemplo, tem-se, para a molécula de água as seguintes possibilidades de reações, cada uma delas ocorrendo com uma probabilidade específica:



O espectro será constituído pelas massas dos íons  $\text{H}_2\text{O}^+$  ( $m/z = 18$ ),  $\text{OH}^+$  ( $m/z = 17$ ),  $\text{O}^+$  ( $m/z = 16$ ) e  $\text{H}_2^+$  ( $m/z = 2$ ). Podemos dizer, então, que o espectro de massa de cada molécula apresenta um conjunto de picos (com intensidades relativas conhecidas) que a caracteriza, permitindo sua investigação. A figura 14 demonstra o espectro de massa para a molécula de água.

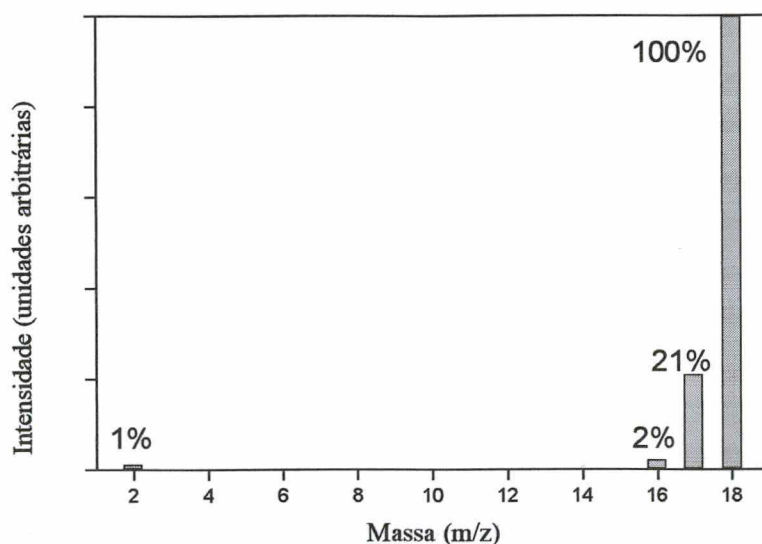


Figura 14 – Espectro de Massa para a molécula de Água.

### 3.1.2 – Potencial de Ionização

Por espectrometria de massa pode-se analisar espécies neutras e íons. Conforme já foi comentado (item 3.1.1), em nosso caso o objetivo é a análise de espécies neutras. Logo, para se efetuar as análises desejadas torna-se necessário a ionização destas.

A fonte de íons do espectrômetro de massa, utiliza o método de ionização por impacto eletrônico, ou seja, a ionização das moléculas através do bombardeamento por elétrons acelerados através de uma diferença de potencial.

Normalmente, a ionização é realizada com uma energia superior ao valor necessário para formar o íon. Em geral utiliza-se aproximadamente 70 eV de energia para os elétrons, acelerados entre o filamento emissor e um eletrodo coletor.

A reação abaixo é a demonstração genérica da ionização:



onde

$e_i$  = elétron incidente (primário)

$e_r$  = elétron removido (secundário)

A energia de 70 eV é usada, pois como pode ser observado na figura 15, corresponde ao máximo de eficiência de ionização para a maioria dos gases.

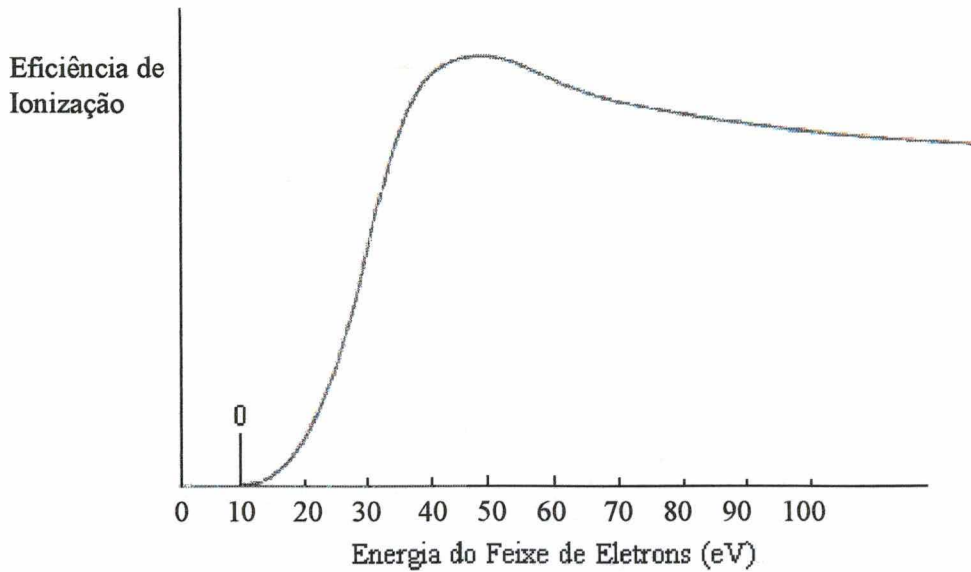


Figura 15 – Ilustração da curva de eficiência de Ionização segundo Davis e Frearson [22]

Observa-se que entre aproximadamente 50 eV e 120 eV, existe um largo patamar, o que permite que a eficiência de ionização praticamente não seja afetada para pequenas variações de energia do feixe de elétrons. Isto resulta simultaneamente em maior reprodutibilidade do espectro e sensibilidade do instrumento [21].

A escolha do valor de 70 eV é completamentada usando-se a curva apresentada na figura 16.

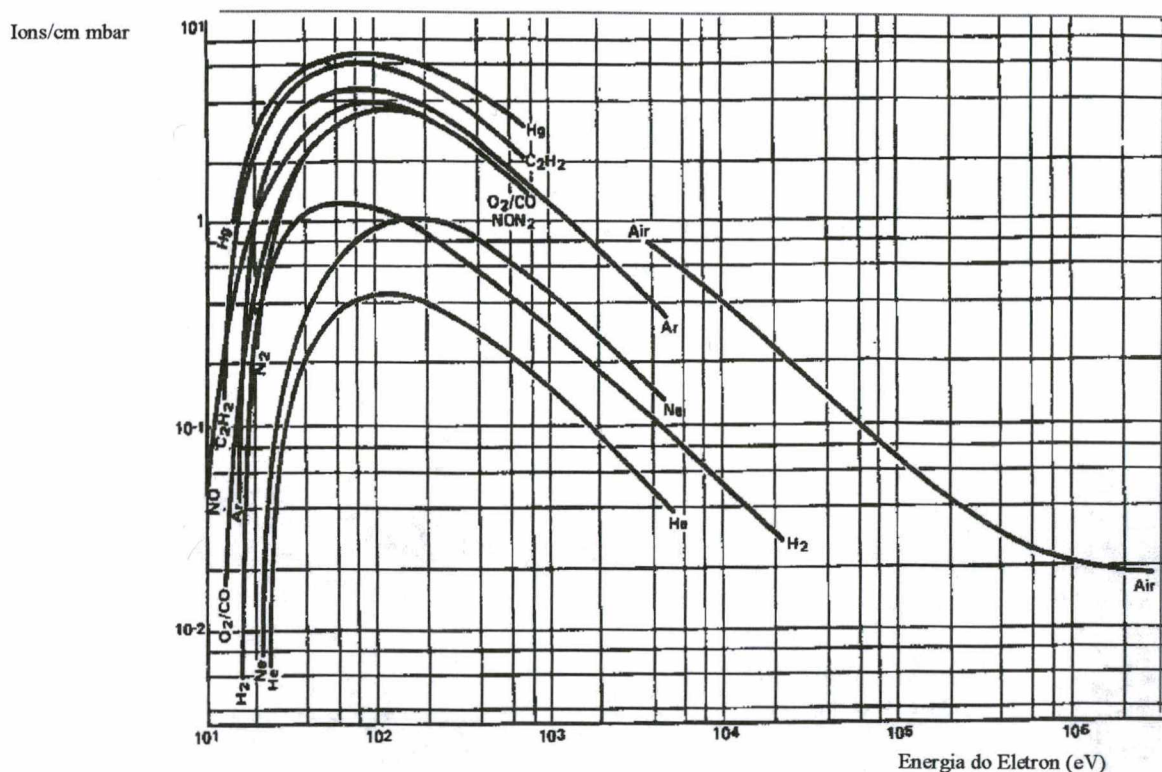


Figura 16 – Curva de eficiência de ionização versus energia do elétron para diferentes gases [5].

Este valor (70 eV) é suficiente para remover um elétron da molécula, e ainda excitar o íon formado. Mas, em geral não é suficiente para produzir uma ionização dupla. Desses 70 eV, apenas uma fração é transferida à molécula, sendo que o restante permanece com o elétron, na forma de energia cinética [8].

Existem picos onde podem estar presentes mais de uma espécie, como por exemplo o pico  $m/z = 17$ , onde podemos encontrar as espécies  $\text{NH}_3^+$  e  $\text{OH}^+$ . Ou ainda picos correspondentes à espécies iguais, porém de origens diferentes. Podemos citar como exemplo, o pico  $m/z = 17$  novamente, onde pode estar presente a espécie  $\text{OH}^+$ , proveniente da ionização dissociativa de  $\text{H}_2\text{O}$  (presente no gás residual e/ou formado no plasma), ou então formado à partir da ionização direta do radical  $\text{OH}$ , formado no plasma. Para identificar as espécies neste caso pode-se fazer a variação do valor da energia de ionização das espécies antes da análise.

Na literatura [23] consegue-se os potenciais necessários a ionização das espécies. Com esta informação é possível aplicar uma determinada energia de ionização suficiente para ionizar



apenas uma das espécies, eliminando, conseqüentemente, a outra espécie presente no mesmo pico.

Existem casos onde os valores das energias de ionização de duas espécies sejam muito próximos, então a manipulação desta técnica torna-se muito delicada, ficando praticamente impossível a diferenciação entre as duas espécies.

A tabela 2 mostra a energia de ionização de algumas espécies que podem ser encontradas neste trabalho. Outras espécies podem ser encontradas no NSRDS (National Standard Reference Data System) [23].

*Tabela 2 – Energia de Ionização para diferentes espécies [23]*

| m/z | Espécie                       | Origem           | EI(eV) |
|-----|-------------------------------|------------------|--------|
| 2   | H <sub>2</sub> <sup>+</sup>   | H <sub>2</sub>   | 15,5   |
| 12  | C <sup>+</sup>                | C                | 10,5   |
| 14  | N <sup>+</sup>                | N                | 14,5   |
| 14  | N <sup>+</sup>                | N <sub>2</sub>   | 24,3   |
| 15  | CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>  | CH <sub>3</sub>  | 9,81   |
| 16  | O <sup>+</sup>                | O                | 14,0   |
| 16  | O <sup>+</sup>                | O <sub>2</sub>   | 18,7   |
| 17  | OH <sup>+</sup>               | OH               | 13,5   |
| 17  | OH <sup>+</sup>               | H <sub>2</sub> O | 18,1   |
| 17  | NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>  | NH <sub>3</sub>  | 10,2   |
| 18  | H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> | H <sub>2</sub> O | 12,6   |
| 28  | CO <sup>+</sup>               | CO               | 11,4   |
| 28  | N <sub>2</sub> <sup>+</sup>   | N <sub>2</sub>   | 15,5   |
| 32  | O <sub>2</sub> <sup>+</sup>   | O <sub>2</sub>   | 12,0   |
| 40  | Ar <sup>+</sup>               | Ar               | 15,8   |
| 44  | CO <sub>2</sub> <sup>+</sup>  | CO <sub>2</sub>  | 13,8   |
| 44  | CO <sub>2</sub> <sup>+</sup>  | CO               | 41,8   |

### 3.1.3 – Algumas considerações sobre erros

Qualquer tipo de experimento possui embutido em seu procedimento, erros que podem ser de natureza mecânica, elétrica ou mesmo humana. É interessante, portanto, ter em mente que



existem desvios associados aos resultados dos experimentos realizados, e que, para uma interpretação correta, torna-se indispensável que estes desvios sejam avaliados.

No presente experimento faremos considerações sobre as seguintes fontes de erros:

\* Mistura gasosa - em função do tipo de mistura gasosa utilizada podemos ter problemas com instabilidades na descarga elétrica, o que acarreta dificuldades na obtenção da temperatura desejada na amostra. Cada mistura influi em grau diferente no aparecimento de instabilidades. Fortuitamente, para as misturas contendo hidrogênio, o problema quase não existe, já que este é usado na limpeza de depósitos óxidos formados e de gorduras presentes nas peças, evitando assim a indesejada formação de arcos e, conseqüentemente, contribuindo para manter a estabilidade da descarga [8].

\* Leitura das intensidades dos espectros de massa - nas condições experimentais utilizadas, esta pode constituir uma das maiores fontes de erro de nosso experimento, principalmente quando se considera a utilização do espectrômetro em alta sensibilidade. Podem ocorrer oscilações das intensidades das correntes iônicas correspondentes aos picos de massa detectados. Essas oscilações possuem origens diversas como, por exemplo, no amplificador de sinal (channeltron), e que depende diretamente do grau de amplificação utilizado na detecção. Os sinais mais fracos exigirão maior sensibilidade do amplificador, aumentando os ruídos e oscilações nas intensidades associadas aos espectros.

A detecção e identificação das espécies químicas é feita através da comparação dos espectros obtidos com espectros de referência. A oscilação destes picos poderia mascarar ou induzir a interpretações incorretas dos resultados. Entretanto, em experimentos realizados [24, 25] com multiplicadores de elétrons de dinodos, e com correntes que chegavam a  $10^{-17}$  ampères, essas oscilações dificilmente atingiam 50% de desvio. Na maioria dos experimentos realizados, os desvios observados eram inferiores a  $\pm 20\%$ . Em nossos experimentos, as correntes são de  $10^3$ - $10^5$  vezes maiores, exigindo portanto sensibilidades bem menores do amplificador. Além disso, utilizamos amplificadores do tipo channeltron, com superfície semicondutora amplificadora contínua e de configuração geométrica adequada para redução de ruídos, que apresentam níveis de ruídos bem menores do que os que são produzidos pelos amplificadores com dinodos (normalmente, em torno de 17 dinodos).

\* Medidas de temperatura com termopar – este pode apresentar medidas de temperaturas que não correspondem às reais se o equipamento não for posicionado e montado de maneira correta. Neste caso, em nosso experimento, tivemos o cuidado de observar sempre o encaixe do termopar no porta amostra, evitando que as medidas afastem-se muito do valor real. De fato, foram introduzidas modificações no sistema de medida de temperatura, de maneira a minimizar este erro. Acreditamos que o erro atual não chega a comprometer o estudo. Os valores encontrados não devem exceder a temperatura real, pois o mal posicionamento da peça pode conferir um gradiente de temperatura que faz com que a medida forneça sempre valores um pouco abaixo do real. A verificação precisa do desvio de temperatura deve ser melhor verificada, e exige novas montagens, com um número maior de termopares.

## 3.2 - ANÁLISE DAS AMOSTRAS

### 3.2.1 – Preparação das Amostras

Antes de se fazer a análise microestrutural do aço, é preciso realizar o preparo das amostras, procedimento este que compreende as seguintes etapas: corte, embutimento, lixamento, polimento e, finalmente, ataque químico. Tudo isto tem o objetivo principal de conferir às amostras uma superfície plana e polida, para possibilitar uma posterior observação em microscópio ótico e eletrônico.

#### 3.2.1.1 – CORTE DA AMOSTRA

Como forma de seccionamento da peça, realizou-se um corte abrasivo e longitudinal. A máquina de corte utilizada é do tipo Isomet – Model 650, e o disco é do tipo adiamantado de alta concentração. O fluido de corte usado foi o álcool etílico, que é mais indicado quando se trabalha com materiais metálicos. Esse disco permite um corte com precisão, e por ter uma baixa velocidade de rotação praticamente elimina a elevação da temperatura da amostra. O

aquecimento da amostra é indesejável porque pode “mascarar” os resultados obtidos pelo tratamento termoquímico.

#### 3.2.1.2 – EMBUTIMENTO

De maneira a permitir a adequada manipulação da amostra durante as etapas de lixamento e polimento, além de proteger e preservar suas bordas e a superfície de defeitos durante a preparação foi feito o embutimento da amostra.

Neste estudo utiliza-se o embutimento à quente e sob pressão, onde utiliza-se uma prensa metalográfica com um sistema hidráulico simples. A resina utilizada é um polímero termofixo ou termoestável denominado baquelite, e utilizou-se uma pressão de aproximadamente 1960 MPa, por 10 minutos em fase de aquecimento e 10 minutos em fase de resfriamento.

#### 3.2.1.3 – LIXAMENTO

Esta etapa é realizada para deixar a superfície a ser analisada mais plana para o uso nos microscópios, além de remover os riscos que possam ter sido causados durante o corte.

De maneira a remover o material descartado o lixamento é feito em água corrente. São utilizados, nesta etapa, lixadeiras fixas de carbeto de silício, na seguinte sequência de lixas: 120 (para retirar os cantos vivos), 220, 320, 400 e 600.

#### 3.2.1.4 – POLIMENTO

Com o intuito de se obter uma superfície livre de arranhões, causados pelo lixamento, e de uma aparência espelhada, necessária para uma interpretação metalográfica correta, fez-se o polimento nas peças.



O método utilizado neste trabalho é o mecânico manual. O equipamento utilizado para esse polimento é constituído por politrizes circulares. Em uma primeira etapa, o polimento é feito utilizando-se como agente polidor os discos de alumina 1  $\mu\text{m}$ , seguida de alumina 0,3  $\mu\text{m}$  e, como agente lubrificante, a água destilada. Nesta fase, é feito um polimento mais grosseiro, eliminando-se quase que completamente os riscos de lixa. Na etapa final, é feito o polimento fino, utilizando-se como agente polidor a pasta de diamante de 1  $\mu\text{m}$  e, como lubrificante, o álcool. Nesta etapa confere-se à superfície, o aspecto espelhado.

### 3.2.1.5 – ATAQUE DA AMOSTRA

As superfícies dos metais polidos são opticamente isotrópicas, ou seja, refletem a luz de forma homogênea e não permitem distinguir os microconstituintes de sua estrutura. Para a revelação da estrutura torna-se necessário o uso de um reagente químico adequado.

Usou-se o reagente químico Nital 2% (ácido nítrico a 1% em álcool etílico). Esse reagente não ataca a ferrita nem a cementita, mas delinea os seus contornos. A perlita escurece, porque o reagente ataca a linha de contato entre a ferrita e as lamelas de cementita e, como estas linhas estão próximas, a área perlítica se apresenta como que "hachurada".

O ataque é feito com a imersão da amostra por alguns segundos (20 a 60s), variando de acordo com o teor de carbono na solução, com pequena movimentação rotativa para evitar a formação de bolsas de ar. É feita então uma lavagem em água corrente, para retirada do excesso do reativo, impedindo assim a oxidação do material. Em seguida, é feita uma aplicação de álcool e, finalmente, a secagem com jato de ar quente.

### 3.2.2- MICROSCÓPIO ÓTICO

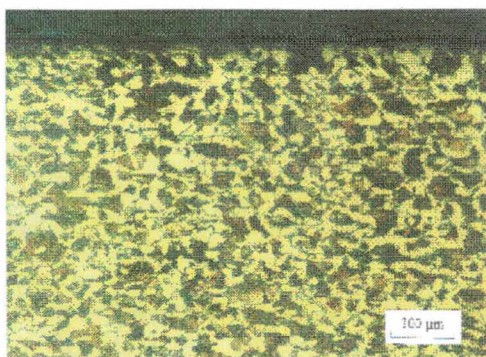
O microscópio ótico foi o equipamento escolhido para realizar as análises microestruturais das amostras. Este equipamento permite a análise de grandes áreas, além de ter a vantagem de ser de utilização fácil e rápida.

Existem dois tipos de microscópio ótico utilizados em análise de materiais: o de reflexão (também conhecido como metalúrgico) e o de transmissão. Este último não será utilizado neste trabalho, pois, sua aplicação é mais voltada para análise de materiais cerâmicos e poliméricos.

O microscópio ótico, Carl Zeiss-Jena Neophot 30, foi o equipamento utilizado na visualização e na obtenção das micrografias da microestrutura do aço.

A microscopia ótica possui uma faixa útil de aumento de 1 a 1500x. Com ela é possível observar grande parte dos defeitos cristalinos, contornos de grãos e constituintes microestruturais maiores que  $0,5\ \mu\text{m}$ .

A figura 17 representa uma micrografia do aço 1045, sem tratamento, usado neste trabalho.

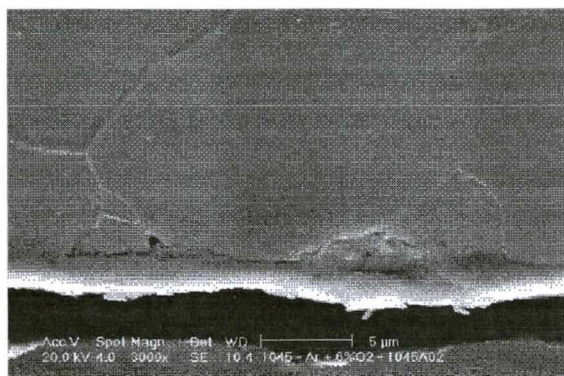


*Figura 17 – Microscopia Ótica do aço 1045, sem tratamento*

### 3.2.3 – MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA

O Microscópio Eletrônico de Varredura (M.E.V.) foi o instrumento escolhido para obter informações sobre a composição do material (microanálise química) e também para fornecer, quando necessário, uma análise mais detalhada sobre a microestrutura do aço, a camada formada ou mesmo para realizar análises na superfície.

O equipamento utilizado foi o Philips XL30, tendo acoplado uma microsonda EDAX para análise química. Apesar de seu complexo funcionamento, as imagens obtidas são de fácil interpretação. A figura 18 exemplifica uma micrografia do aço 1045, tratado por plasma em uma descarga de Ar-6% O<sub>2</sub> por 2 horas, a 500°C e 400 Pa (3 torr).



*Figura 18 – Microscopia Eletrônica do aço 1045*

### 3.2.4 – EXPERIMENTO NO FORNO DE NITRETAÇÃO GASOSA

Com o intuito de fazer a comparação de um tratamento num forno de nitretação gasosa com um tratamento realizado num reator de plasma, foi realizado um experimento com uma amostra AISI 1045, usando como gás de trabalho o hidrogênio puro. Manteve-se a amostra no forno por 1 hora e à 500°C. O experimento foi realizado no reator de plasma, sob as mesmas condições de trabalho.



## CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES

---

Neste capítulo serão apresentados resultados obtidos por espectrometria de massa, realizados com o intuito de analisar as espécies formadas pelo plasma, e por microscopia ótica e eletrônica, que permitirão analisar as amostras. Os resultados obtidos serão discutidos paralelamente.

### 1 - ANÁLISES NO PLASMA

#### 1.1 - Misturas Contendo Oxigênio

Os estudos sobre as misturas contendo oxigênio são baseados em trabalhos anteriores realizados nos laboratórios de Plasma do Labmat [26] sobre a influência do oxigênio, como impureza, no processo de nitretação por plasma. A formação da espécie neutra  $\text{CO}_2$  foi detectada durante a nitretação de uma amostra AISI 1045 por plasma.

A figura 19 mostra o espectro, obtido através da técnica de espectrometria de massa, para uma atmosfera de  $\text{N}_2$  puro com uma concentração de oxigênio de 1,3%. A pressão usada foi de 400 Pa (3 Torr), e a temperatura de 500°C.

Podemos notar, entre outros, o pico de massa  $m/z = 44$  (indicado por uma flecha), referente a espécie neutra  $\text{CO}_2$ . Este pico apresenta uma intensidade superior àquela que poderia ser esperada caso esta espécie constituísse apenas uma impureza no sistema. A comparação destes picos com espectros de referência, bem como a identificação desta espécie através de seu potencial de ionização (13,77 eV [23]) fornece-nos a confiança nos resultados obtidos.

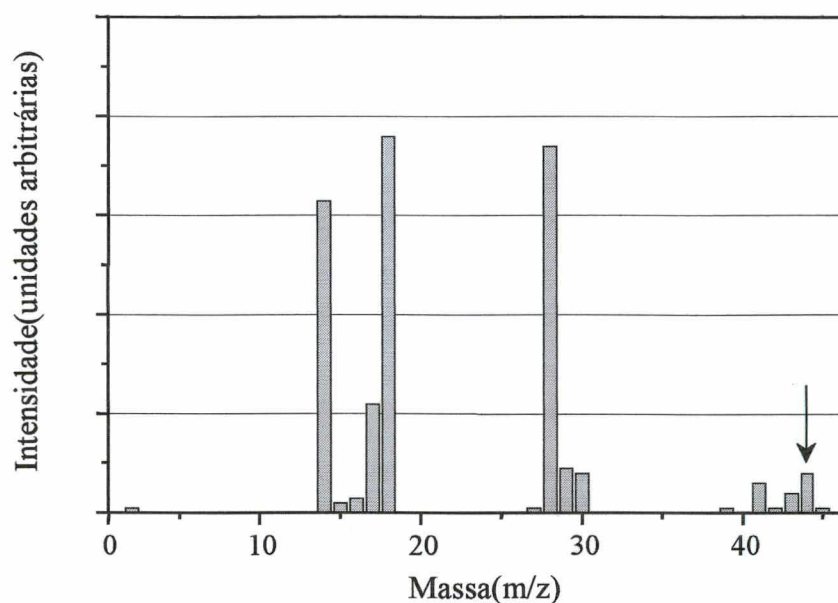
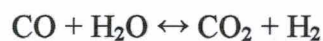
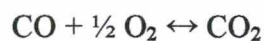
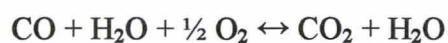


Figura 19 – Espectro de massa de  $N_2$  puro com 1,3% de oxigênio. A flecha indica o pico correspondente a espécie  $CO_2$  [26].

Como não foi introduzido carbono na mistura gasosa, a identificação do pico  $m/z = 44$  referente a formação da espécie  $CO_2$ , indicou que houve reação entre o oxigênio introduzido no reator e os átomos de carbono liberados do interior das amostras. Algumas reações que podem ter formado a espécies  $CO_2$ , são apresentadas abaixo :



Em outras palavras, este foi o primeiro indício, em nosso trabalho, da existência da descarbonetação do aço durante o tratamento por plasma.



### 1.1.1 - MISTURAS N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>

Outros trabalhos, também conduzidos pela equipe de Plasma [27], investigaram a influência do oxigênio na descarbonetação das amostras.

A figura 20, representa a evolução espectral de CO<sub>2</sub> em função da concentração de O<sub>2</sub> presente na mistura gasosa. A descarga elétrica, neste experimento, foi realizada em uma mistura gasosa de N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>, característica do processo de nitretação por plasma, onde oxigênio foi introduzido em concentrações variando de 0 a 6%. A temperatura usada foi 500°C e a pressão total do gás foi de 400 Pa (3 torr). A descarga foi efetuada por 1 hora em regime de fluxo, a uma vazão de  $2 \times 10^{-6}$  m<sup>3</sup>/s, mantida constante durante a realização do experimento. A corrente variou de 80-100 mA (densidade de corrente da ordem de 4,5 - 5,6 mA/cm<sup>2</sup>) e a tensão variou de 400-650 V.

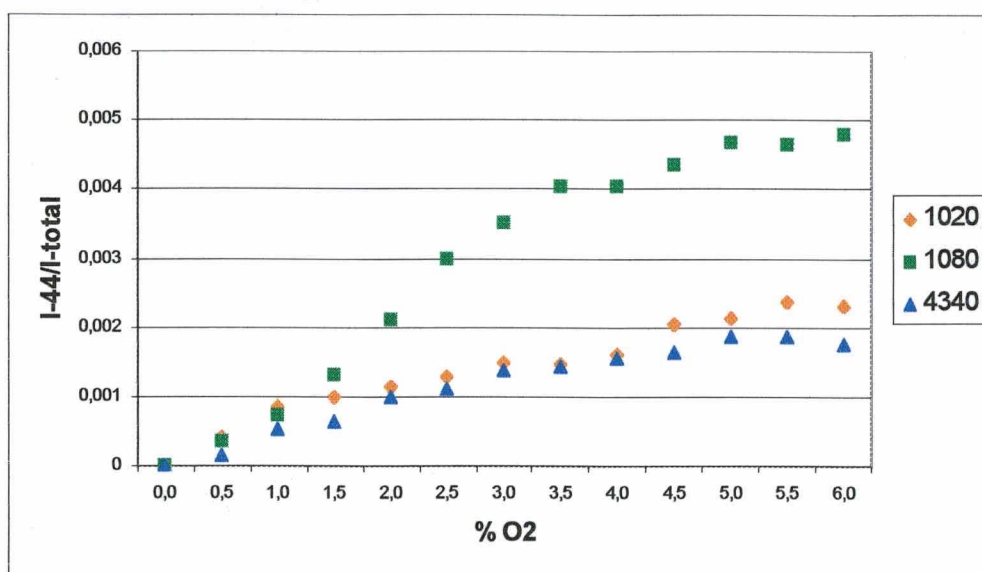


Figura 20 – Formação de CO<sub>2</sub> ( $m/z = 44$ ) em descarga N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>, à uma temperatura de 500 °C, pressão de 400 Pa (3 torr) e tempo de 1 hora. A concentração de oxigênio foi variada de 0 a 6 %.  $I_{total}$  corresponde a intensidade total dos picos observados no espectro.

As curvas representativas do comportamento desta espécie foram construídas a partir dos espectros de massa coletados a cada modificação efetuada na composição da mistura gasosa (variação de O<sub>2</sub>). Assim, cada ponto, é proveniente de um espectro referente a uma determinada

mistura. A intensidade do pico foi medida em função da soma de todas as intensidades de espécies presentes a cada espectro de massa ( $I_{44}/I_{total}$ ). Cada ponto nas curvas representa então, uma quantidade relativa da espécie  $CO_2$  encontrada na atmosfera do sistema, para uma determinada condição.

A medida que aumentamos a concentração de oxigênio no plasma, observamos um acréscimo na formação da espécie  $CO_2$ , a uma taxa aproximadamente constante, até atingir concentrações de oxigênio de cerca de 3% (para um tempo de tratamento de 30 min.). Isto indica a presença de carbono em excesso no plasma, liberado da amostra através de difusão, provavelmente ativada pela interação das espécies formadas no plasma com as espécies da amostra, e também pelo gradiente de concentração de carbono no sistema plasma/amostra.

Acima de 3% de oxigênio, as curvas tendem a estabilizar. Isto é provavelmente causado devido a formação de uma camada de nitretos na superfície da amostra, a qual dificulta a difusão do carbono, fazendo com que o suprimento de carbono na superfície tenda a diminuir [28]. A ocorrência da oxidação da superfície do material pode constituir outra barreira à saída de carbono.

O mesmo monitoramento foi realizado em três aços com diferentes teores de carbono (AISI 1020, com aproximadamente 0,2 % de carbono; AISI 1080, com aproximadamente 0,8 % de carbono; e a liga de ferro com 0,5-0,8 % de cromo, 1,8 % de níquel e 0,25 % de molibdênio, AISI 4340, com aproximadamente 0,4 % de carbono).

Analizando as curvas da figura 20 observa-se que quando se utiliza materiais com maiores quantidades de carbono, a intensidade da curva também é aumentada; isto porque é liberado mais C para a atmosfera favorecendo, desta maneira, a formação da espécie  $CO_2$ .

O mesmo não acontece para a liga AISI 4340, que apesar de ter mais carbono que a amostra 1020, apresenta, no pico de formação de  $CO_2$ , intensidade similar à deste aço. Este fato pode ser explicado pela presença de Cromo e Molibdênio na composição do aço 4340. Estes elementos reagem com o carbono, e se encontram no material na forma de carbonetos estáveis. Este fato é facilmente observado no diagrama de energia livre de Gibbs para carbonetos (figura 21). Analisando este diagrama observa-se que a curva para a formação de cementita ( $Fe_3C$ ) necessita de maior energia para a sua obtenção do que para formação dos carboneto de cromo e molibdênio. Isto significa que os carbonetos destes elementos são mais estáveis do que o carboneto de ferro, ou seja, é necessário mais energia para dissolver o carboneto de Cr ou o carboneto de Mo.

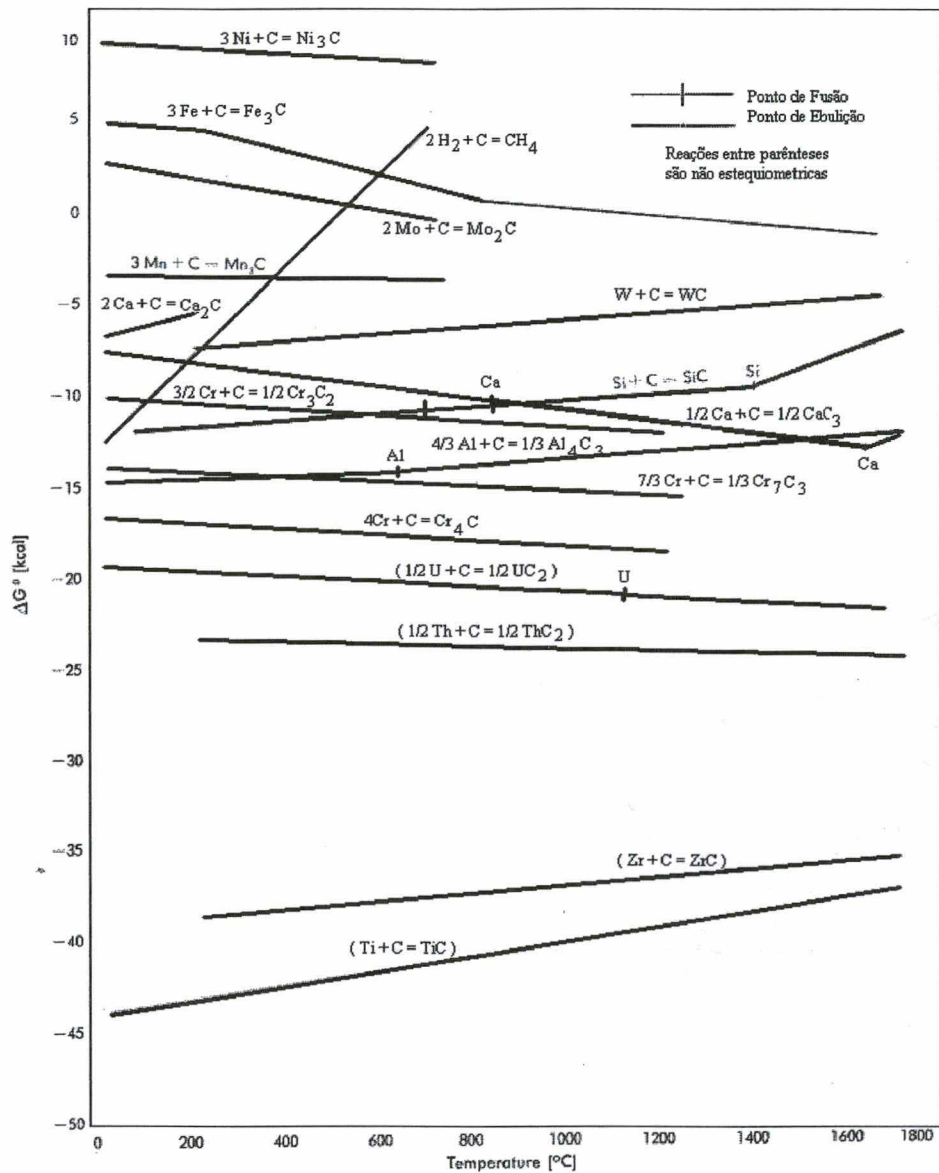


Figura 21 - Diagrama de energia livre de Gibbs para carbonetos [29]

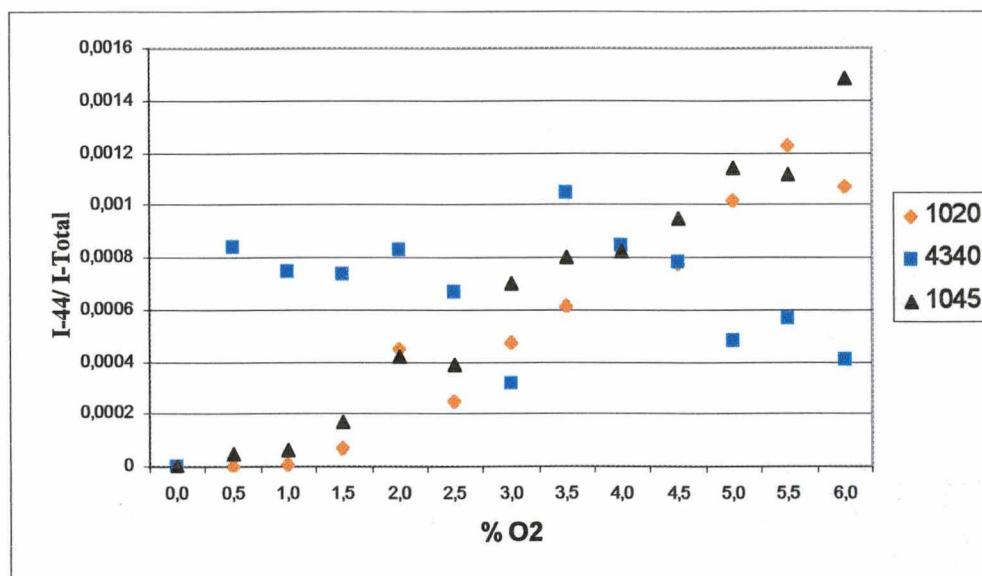
### 1.1.2 - MISTURA Ar-O<sub>2</sub>

A comprovação da descarbonetação através de análises no material nitretado torna-se complicada, uma vez que a formação da camada de nitretos tende a mascarar a formação da camada descarbonetada, este resultado será novamente discutido quando se apresentar as análises de microestrutura.

Em vista desse fato, foram realizados também tratamentos por plasma em descarga de Ar-O<sub>2</sub>. Neste caso, tem-se a vantagem de se observar a descarbonetação na ausência dos nitretos.



A figura 22 mostra a evolução espectral de  $\text{CO}_2$  obtidas a partir do tratamento de aços contendo diferentes teores de carbono (AISI 1045, com aproximadamente 0,45% de carbono), à pressão de 400 Pa (3 torr), temperatura de 500°C e tempo de tratamento de 1 hora em uma descarga de Ar- $\text{O}_2$ . A corrente variou de 80-100 mA (a densidade de corrente foi da ordem de 4,5-5,6 mA/cm<sup>2</sup>) e a tensão variou de 350-420 V.



*Figura 22 – Formação de  $\text{CO}_2$  ( $m/z = 44$ ) em Ar- $\text{O}_2$ , à uma temperatura de 500°C, pressão de 400 Pa (3 torr) e tempo de 1 hora. A concentração de oxigênio foi variada de 0 a 6%.*

O procedimento usado na construção deste gráfico é exatamente o mesmo utilizado para a mistura  $\text{N}_2\text{-H}_2\text{-O}_2$ . Neste caso as curvas demonstram uma instabilidade na medida do pico, talvez decorrente das interações das espécies de um plasma de argônio e oxigênio com o material (sputtering). Vale salientar que, no que se refere as quantidades de  $\text{CO}_2$  formadas, as curvas apresentadas nas figuras 20 e 22 não podem ser comparadas, pois as misturas gasosas usadas em cada experimento são diferentes e, conseqüentemente, as fases correspondentes possuem seções de choque de ionização também diferentes. Para uma comparação quantitativa da espécie seria necessário corrigirmos todas as intensidades dos espectros com suas respectivas seções de choque de ionização.

Nesta figura observa-se que, para as amostras de aço 1020 e 1045, ocorre um aumento da intensidade da espécie neutra  $\text{CO}_2$  quando se aumenta a concentração de oxigênio no plasma. Mas neste caso, o acréscimo se desenvolve de maneira aproximadamente constante, o que deve acontecer pois neste caso o nitrogênio não está presente no plasma. Portanto, o carbono presente

na amostra não encontra barreira para saída da superfície, ficando livre para reagir com o oxigênio da atmosfera e formar a espécie  $\text{CO}_2$ . Óxidos de Ferro também podem estar se formando na superfície do material. Mas estes óxidos podem estar sendo decompostos pelos choques causados pelos átomos de argônio presente na mistura gasosa (sputtering).

Além disso, estes átomos (Ar) podem também causar defeitos na microestrutura do material, o que facilita a difusão dos átomos de carbono para fora deste [1].

Para a liga AISI 4340, não observamos o mesmo comportamento na formação da espécie  $\text{CO}_2$ , tal como foi observada para os aços 1020 e 1045. Talvez aqui, além da presença dos carbonetos de cromo e molibdênio que prejudicam a saída do carbono para a atmosfera, impedindo assim a formação de  $\text{CO}_2$ , também a instabilidade nas medidas podem estar prejudicando de alguma maneira os resultados. Acredita-se mesmo que o aumento súbito observado entre a primeira e a segunda medida possa ser fruto de tais instabilidades. Neste caso seria interessante que em trabalhos futuros, esta medida fosse repetida.

## 1.2 – Misturas Contendo Hidrogênio

A continuidade desta linha de análise acontece através do tratamento do aço 1045 em descarga de  $\text{Ar-H}_2$  no reator de plasma. A variação do teor de carbono neste caso não é mais necessária, pois a descarbonetação já foi evidenciada. A intenção aqui é mostrar o comportamento desta na presença do hidrogênio.

A figura 23 é um espectro, obtido através da técnica de espectrometria de massa, para uma atmosfera de  $\text{Ar-H}_2$ , e auxilia na ilustração da detecção dos picos  $\text{CH}_3$  e C. Vale salientar que neste caso o espectro foi realizado com sensibilidade máxima do aparelho e, em decorrência disto, observa-se a saturação de alguns picos.

A pressão usada foi de 400 Pa (3 torr) e a temperatura de  $500^\circ\text{C}$ . A energia dos elétrons utilizadas neste experimento foi de 13 eV, valor suficiente para ionizar apenas as espécies desejadas. Podemos observar os picos de massa  $m/z = 15$  e  $m/z = 12$ , referente a espécie neutra  $\text{CH}_3$  e C, respectivamente. Exatamente como no espectro anterior (figura 19), é realizada a comparação dos picos com espectros de referência, assim como também é realizada a identificação das espécies através de seus respectivos potenciais de ionização (9,81eV para  $\text{CH}_3$  e 10,5 eV para C [23]).

As flexas cinzas indicam saturação dos picos e as flechas negras indicam os picos de C e CH<sub>3</sub>, respectivamente.

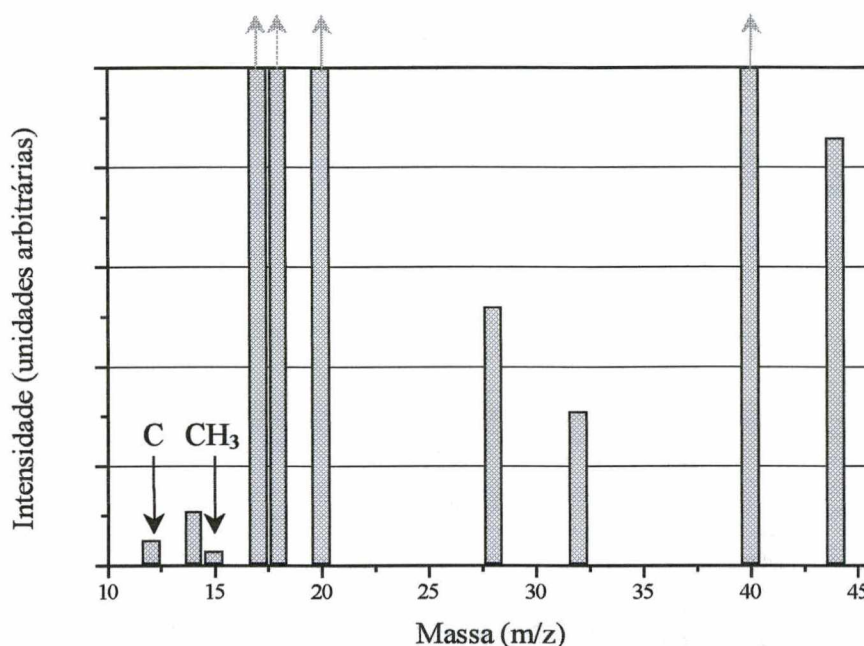


Figura 23 - Espectro de massa de Ar-H<sub>2</sub>.

O espectro foi obtido utilizando-se a sensibilidade máxima do aparelho.

### 1.2.1 - MISTURA Ar-H<sub>2</sub>

A figura 24, mostra evolução espectral de formação da espécie CH<sub>3</sub> ( $m/z = 15$ ) e consumo do carbono ( $m/z = 12$ ), em função da concentração de hidrogênio presente na mistura gasosa, durante o tratamento da amostra AISI 1045 por plasma. Este tratamento foi realizado por 2 horas à uma temperatura de 500°C e pressão de 400 Pa (3 torr). A corrente variou de 43-60mA (a densidade de corrente foi da ordem de 2,4 - 3,4 mA/cm<sup>2</sup>) e a tensão variou de 400-500 V.

Estas curvas foram construídas a partir de espectros de massa coletados a cada modificação efetuada na composição da mistura gasosa (variação de H<sub>2</sub>). A técnica usada nestas análises diferem das análises efetuadas na espécie CO<sub>2</sub>. A intensidade do pico apresentada corresponde a um valor absoluto medido com energia de ionização de 13 eV, que permite detectar o pico de C ( $m/z = 12$ ; EI = 10,5) e o pico de CH<sub>3</sub> ( $m/z = 15$ ; EI = 9,81) As medidas são efetuadas nestas condições para garantirmos apenas as presenças das espécies C e CH<sub>3</sub> nos



respectivos picos. Neste caso, não é possível apresentar o comportamento dos picos em função da soma de todas as intensidades de espécies presentes a cada espectro de massa ( $I/I_{\text{total}}$ ) como efetuou-se anteriormente.

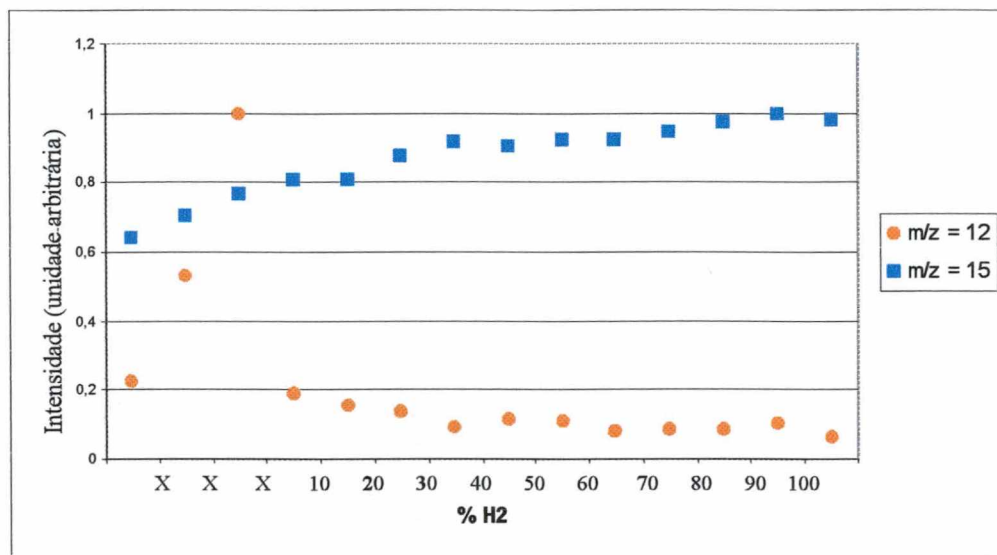


Figura 24 – Variação da concentração de  $\text{CH}_3$  (■) e de  $\text{C}$  (●) em descargas de  $\text{Ar-H}_2$ . O tratamento foi realizado à uma temperatura de  $500^\circ\text{C}$ , pressão de 400 Pa (3 torr) e tempo de 2h. A concentração de hidrogênio foi variada de 0 a 100%. As letras x correspondem ao “período” de aquecimento da amostra, sem a presença de hidrogênio.

Os pontos indicados pela letra x, na figura 24, no eixo de %H<sub>2</sub> indicam medidas realizadas durante o aquecimento da amostra, em presença de argônio. Neste momento o hidrogênio ainda não estava sendo introduzido no reator.

É possível observar através desta figura um suave aumento da curva de formação da espécie  $\text{CH}_3$  a medida que se aumenta a concentração de hidrogênio. O comportamento da curva sugere que se esteja caminhando para uma saturação de formação da espécie. Além disso, consegue-se comprovar a liberação de carbono para a atmosfera (difusão) durante o aquecimento (sem a presença de  $\text{H}_2$ ) e o consumo do carbono livre, na região da superfície do material, assim que se inicia a introdução do hidrogênio no reator.

Manory et al em seus estudos [30] mostraram que reações de espécies de hidrogênio ativo com o carbono liberado da superfície podem levar a formação das espécies  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}$ . Os resultados encontrados em nosso trabalho, mostram somente a formação das espécies  $\text{CH}_3$ . As espécies  $\text{CH}$  e  $\text{CH}_2$  não são detectadas nestes experimentos. Contudo, a ausência de tais radicais no espectro de massa não necessariamente significa que eles não são formados durante o tratamento. Talvez, estes radicais não sejam detectados devido a sua alta reatividade e menor tempo de vida.

## 2 - ANÁLISE DAS AMOSTRAS POR M.O. E M.E.V.

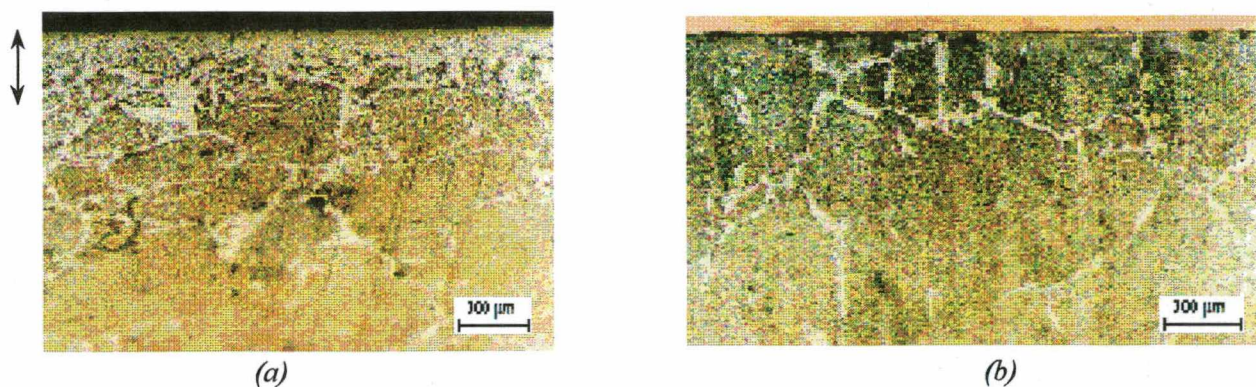
### 2.1 – Misturas Contendo Oxigênio

O estudo é complementado através de análises metalográficas, onde micrografias de microscópio ótico e de microscópio eletrônico de varredura contribuem na comprovação da descarbonetação superficial do aço 1045, quando submetido a tratamentos por plasma. É interessante deixar claro que daqui para frente todos os experimentos serão feitos em amostras de aço 1045.

O estudo sobre a descarbonetação na presença de  $O_2$ , através da formação de  $CO_2$ , pode ser encontrado em outra publicação da equipe de Plasma [31].

A figura 25, é a micrografia do aço realizada no microscópio ótico. O tratamento foi realizado numa descarga de  $Ar-6\%O_2$ , por 2 h., à  $500^\circ C$  e pressão de 400Pa (3 torr). A corrente da ordem de 100 mA (densidade de corrente foi da ordem de  $5,6 \text{ mA/cm}^2$ ) e a tensão de 470 V.

Procura-se comparar a superfície do aço (figura 25a) em contato com o plasma, com a superfície da mesma amostra, porém de uma região que não teve contato com o plasma (figura 25b), protegida pelo suporte (porta amostra).



*Figura 25 – Interação plasma superfície em  $Ar-6\%O_2$ .  
Tratamento de 2 h., à  $500^\circ C$  e pressão de 400Pa (3 torr).*

- (a) Superfície do aço 1045 em contato com o plasma. A descarbonetação é observada.  
(b) Superfície do aço 1045 sem contato com o plasma (superfície protegida pelo suporte).*

Com estas micrografias (figura 25a e 25b), percebe-se que somente as superfícies que interagiram com o plasma foram descarbonetadas. Esta observação indica que a descarbonetação



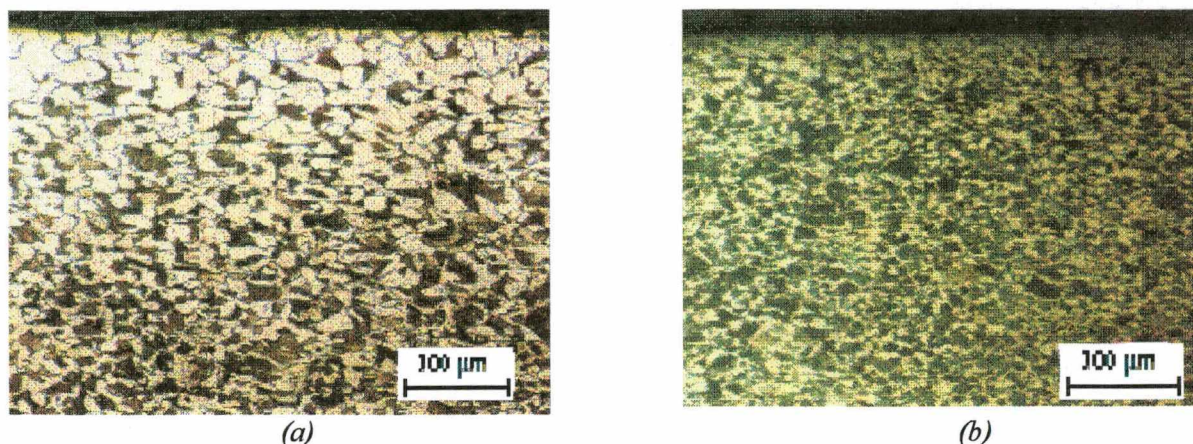
ocorre em função da interação das espécies ativas ( por exemplo :  $O^*$ ,  $O^+$ ,  $Ar^+$ ,  $Ar^*$ ,  $CO_2^+$ ...) do plasma com a superfície do material.

Metin e Inal [1], em seus estudos sobre nitretação por plasma, mostraram que o bombardeamento da superfície do material pelas espécies do plasma produz a difusão dessas espécies na amostra, fazendo com que o processo seja mais rápido do que a nitretação gasosa. Da mesma maneira, em nosso trabalho, acreditamos que o bombardeamento iônico (interação das espécies com a superfície), muito provavelmente seja o principal responsável pelo processo da decarbonetação.

Tuler e Brokman [32], também abordam o assunto e propõem que a difusão acontece mais rapidamente devido a formação de vacâncias ou pares íons-vacâncias nos materiais pelo bombardeamento (sputtering) das espécies. Isto ativa a difusão por substituição e propicia uma fonte constante de vazios na superfícies e assim o processo de difusão por vacâncias dentro do meio pode ocorrer.

A migração das espécies no material acontece por difusão substitucional, em contraste ao mecanismo intersticial esperado para difusão do átomo de nitrogênio. Esta difusão é mais rápida do que a difusão intersticial, pois a energia necessária para a movimentação dos átomos será apenas a necessária para que este se desligue dos outros átomos vizinhos na rede, e fique livre para se movimentar na estrutura.

Este fato pode ser também comprovado nas amostras apresentadas na figura 26. A figura 26a mostra a micrografia ótica de uma amostra tratada por plasma durante 1 hora à 500°C e 400 Pa (3torr) em atmosfera de hidrogênio puro. A figura 26b representa a amostra do mesmo material, porém tratado num forno tradicional, sob as mesmas condições anteriores.



*Figura 26 – Amostras do AISI 1045 tratado durante 1 hora em uma descarga de  $H_2$  puro à 500°C e 400 Pa (3 torr) em (a) forno de plasma e (b) forno convencional.*

Pode-se notar que o aço tratado por plasma (figura 26a) começa a apresentar regiões ferríticas, indicando um início de descarbonetação. A amostra da figura 26b, que foi tratada num forno tradicional, sob as mesmas condições, não tem o mesmo comportamento, ou seja, ainda não apresenta indicações da ocorrência da descarbonetação.

Este experimento vem demonstrar que um tratamento realizado por plasma apresenta resultados diferentes quando comparado a um tratamento de nitretação gasosa, concordando assim com os resultados encontrados na literatura [1].

### 2.1.1 - MISTURA Ar- $O_2$

A figura 27 apresenta as micrografias do aço 1045, feitas no microscópio ótico, após tratamento em uma descarga de Ar-6% $O_2$  (figura 27a) e Ar puro (figura 27b) onde a corrente foi da ordem de 100 mA (densidade de corrente foi da ordem de 5,6 mA/cm<sup>2</sup>) e a tensão variou de 400 - 470 V, durante 2 horas de tratamento, 400Pa (3 torr) e temperatura de 500°C.



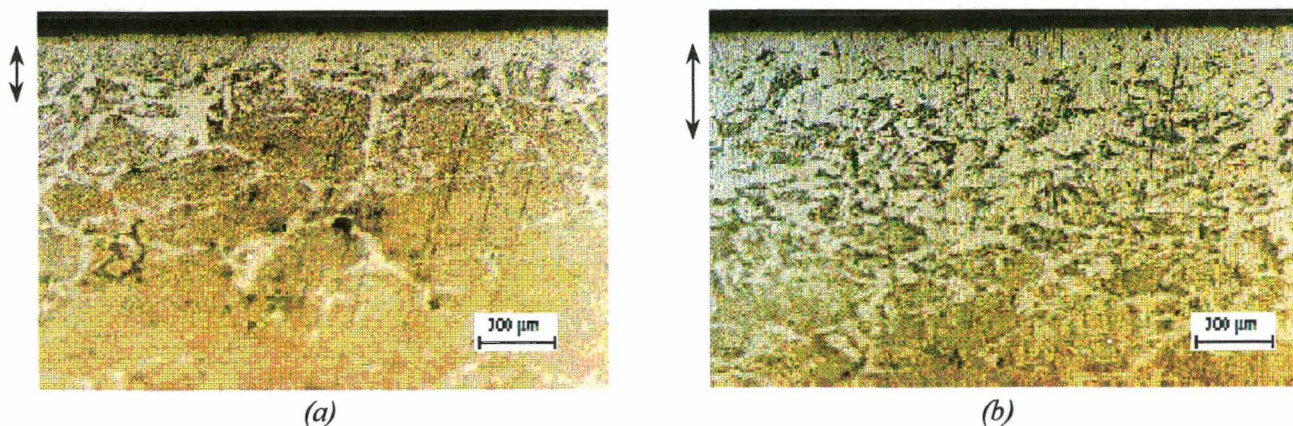


Figura 27 – Micrografia ótica do aço 1045 tratado durante 2 horas à 500°C e pressão de 400 Pa (3 torr) em atmosfera de (a) Ar-6%O<sub>2</sub> e (b) Ar-puro.

A descarbonetação pode ser observada claramente na superfície do material (camada mais clara).

Devido a interação das espécies do plasma com a superfície do material, as ilhas de perlita começam a se dissolver, e então uma camada superficial, contínua, de ferrita é obtida. Este resultado também foi observado por Nosratinia [19] e por Manory [30, 18] ao realizarem seus estudos sobre o processo de nitretação.

É interessante constatar que a descarbonetação ocorre nos dois casos mostrados na figura 25. Isto indica que a ocorrência desta é independente da presença do oxigênio, o qual tem um papel importante como auxiliar na detecção da ocorrência de descarbonetação, através de reações de formação da espécie CO<sub>2</sub>, detectada nos resultados de espectrometria de massa (figuras 20 e 22), entre o oxigênio do plasma e o carbono da superfície.

Contudo, a camada descarbonetada na amostra tratada em Argônio puro é maior do que aquela obtida em Ar-O<sub>2</sub>. Isto vem reforçar a idéia de que a presença de oxigênio na verdade “constrói” uma barreira ao suprimento de carbono da superfície. Este fato pode ser comprovado através das análises das micrografias feitas no microscópio eletrônico de varredura - M.E.V. (figuras 28a e 29a) e dos espectros de microanálise por energia dispersiva – obtidos no mesmo equipamento (figuras 28b e 29b).

As amostras foram tratadas por 2 horas, a uma temperatura de 500°C e pressão de 400Pa (3 torr). A descarga usada foi de Ar puro para a amostra representada na figura 28 e de Ar-6%O<sub>2</sub> para a amostra apresentada na figura 29.

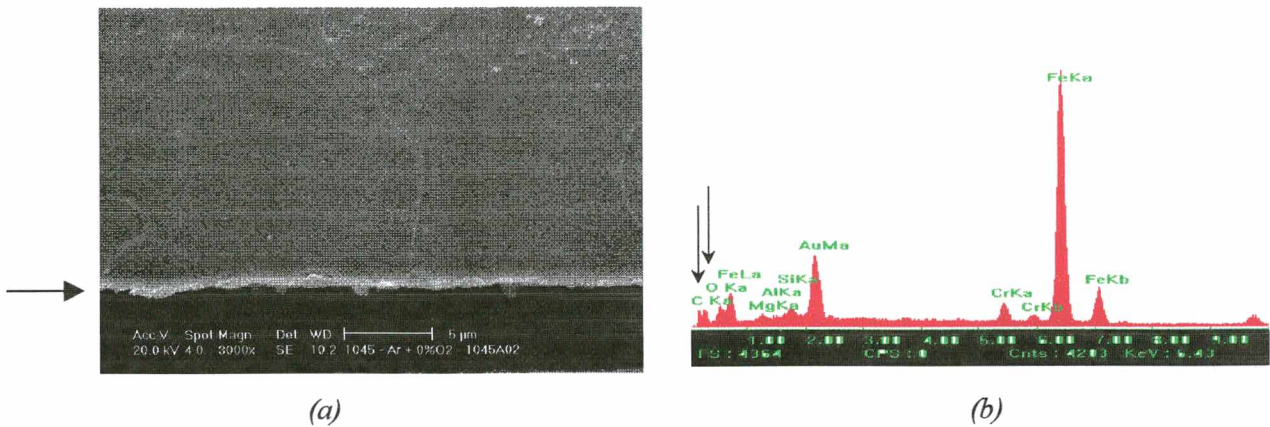


Figura 28 – AISI 1045 tratado em plasma de Ar puro por 2 horas, a 500°C e 400Pa (3 torr).  
 (a) Micrografia Eletrônica realizada na superfície da amostra (indicada pela seta);  
 (b) Microanálise por energia dispersiva mostrando resíduos de oxigênio e carbono.

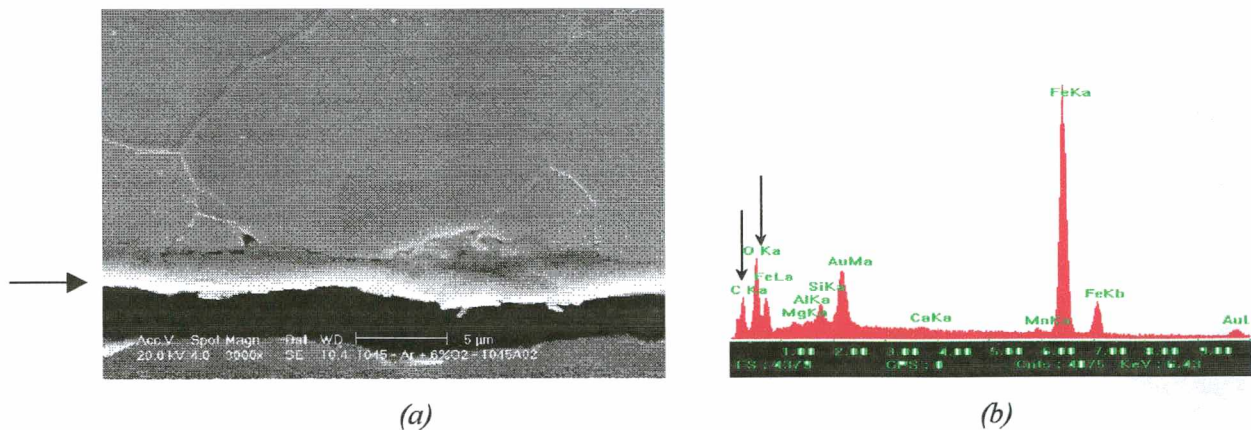


Figura 29 – AISI 1045 tratado em plasma de Ar-6%O<sub>2</sub> por 2 horas, a 500°C e 400Pa (3 torr).  
 (a) Micrografia Eletrônica realizada na superfície da amostra (indicada pela seta):  
 observa-se uma camada branca;  
 (b) Microanálise por energia dispersiva, observa-se o pico de oxigênio e carbono

A micrografia (figura 28a) e a microanálise por energia dispersiva (figura 28b), quando comparadas com as figuras 29a e 29b, respectivamente, apresentam apenas resíduos de oxigênio



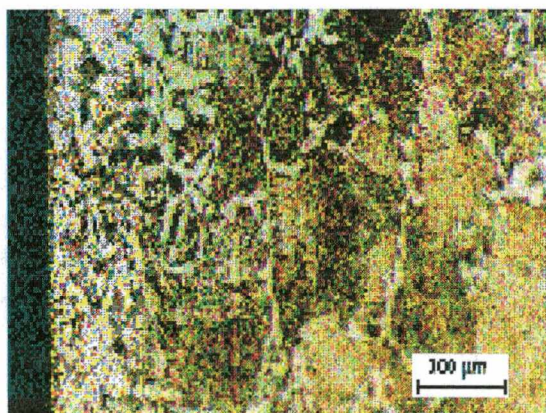
e muito pouco carbono próximo dos limites da superfície, indicando que no caso do Ar puro este elemento tem saída livre para favorecer a ocorrência da descarbonetação [33].

Já a micrografia da figura 29a mostra a presença de uma camada de óxido na superfície da amostra (camada mais clara). Além do mais, a microanálise por energia dispersiva (figura 29b) realizada na superfície do material mostra a intensidade do pico de oxigênio proveniente da formação desta camada óxida, assim como um pico de carbono mais intenso, indicando a presença de um acúmulo de carbono próximo dos limites desta camada. Intuiu-se a partir desses resultados que houve a formação de uma barreira para o escape de carbono, reduzindo, deste modo, o processo de descarbonetação.

Este resultado corrobora com os resultados obtidos nas micrografias apresentadas nas figuras 26a e 26b, demonstrando a importância do plasma no processo de descarbonetação.

### 2.1.2 - MISTURA N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>

A figura 30 representa a micrografia de uma amostra tratada por uma descarga de N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> por 2 horas, à uma temperatura de 500°C e à uma pressão de 400Pa (3 torr). A corrente foi da ordem de 120 mA (densidade de corrente foi da ordem de  $2,3 \times 10^2$  A/mm<sup>2</sup>) e a tensão da ordem de 660 V.



*Figura 30 - Interação plasma superfície em N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>. Foi usada uma temperatura de 500°C e uma pressão de 400 Pa (3 torr) por 2 horas.*

Neste caso, não se consegue detectar o efeito da descarbonetação nos resultados de análise microestrutural (não é possível verificar a formação da camada descarbonetada), muito

embora, como já mencionado em todas as misturas gasosas estudadas anteriormente a formação de  $\text{CO}_2$  tenha sido observada nas análises de espectrometria feitas no plasma. A descarbonetação fica “mascarada” pela camada nitretada. Isto reforça a idéia que a formação de uma camada de nitretos deve constituir uma barreira para a saída do carbono da superfície do aço.

## 2.2 – Misturas Contendo Hidrogênio

Finalmente, para se avaliar a descarbonetação em função da variação dos parâmetros de tratamento (concentração, tempo, temperatura e pressão) foi realizada uma série de experimentos utilizando-se a mistura Ar- $\text{H}_2$ , e que foram analisados por microscopia ótica. Os resultados são apresentados a seguir.

### 2.2.1 – INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE HIDROGÊNIO

As micrografias óticas da figura 31 mostram a variação de concentração de hidrogênio na descarga usada no tratamento do aço 1045 por plasma. A descarga elétrica, para a amostra representada na figura 31a foi de Ar-4% $\text{H}_2$  e para a amostra referente a figura 31b foi de Ar-25%  $\text{H}_2$ . O tratamento foi efetuado por 2 horas à 700°C com 400 Pa (3 torr) de pressão.

A corrente utilizada foi da ordem de 70 mA (densidade de corrente da ordem de 3,9mA/cm<sup>2</sup>) e tensão de 400V para a mistura Ar-4% $\text{H}_2$ . Para a mistura de Ar- 25%  $\text{H}_2$  a corrente foi da ordem de 90 mA (densidade de corrente da ordem de 5,0 mA/cm<sup>2</sup>), e a tensão foi de 383V. O gráfico 1 ilustra o aumento de espessura das camadas descarbonetadas com o aumento da concentração de hidrogênio.



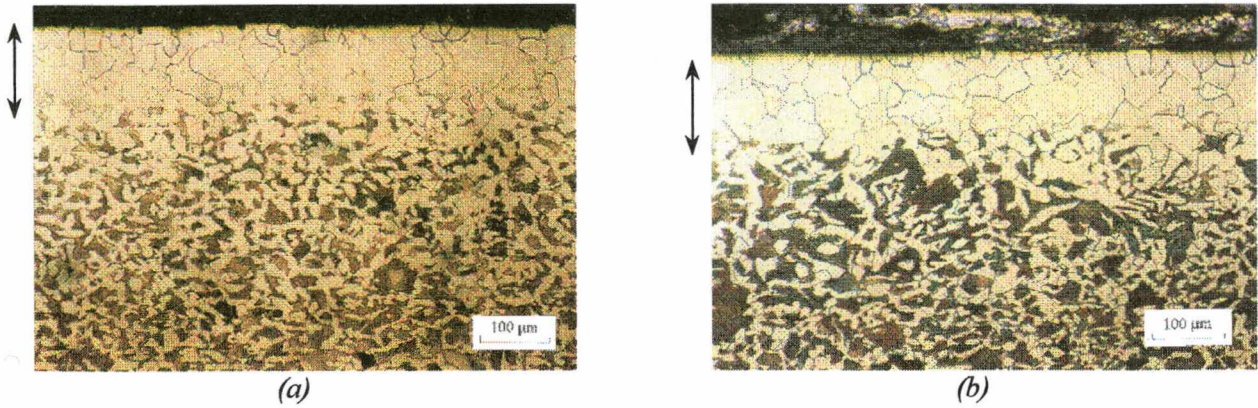


Figura 31 – Micrografia ótica do aço 1045 tratado por 2 horas à 700 °C e pressão de 400 Pa (3torr) em atmosfera de (a) Ar-4%H<sub>2</sub> e (b) Ar-25%H<sub>2</sub>.

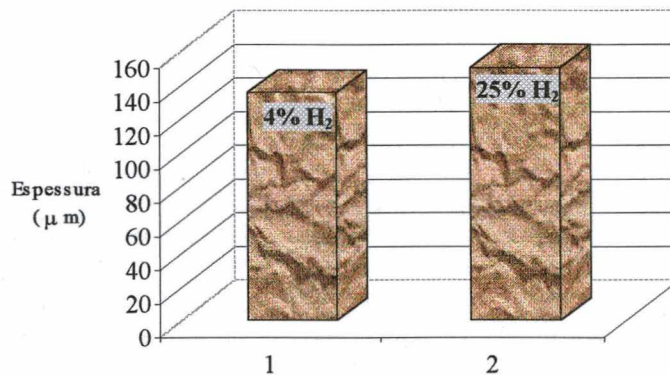


Gráfico 1 – Ilustração do aumento de espessura das camadas descarbonetadas em relação ao aumento da concentração de hidrogênio. A coluna 1 mostra o resultado para 4% de hidrogênio (referente a figura 31a) e a coluna 2 apresenta o resultado para 25% de hidrogênio (figura 31b).

Pode-se constatar que, apesar de se usar atmosferas contendo concentrações de hidrogênio variando de aproximadamente quatro vezes, o aumento da espessura da camada descarbonetada não é tão significativo. Isto vem concordar com a análises feitas por espectrometria de massa para a formação da espécie CH<sub>3</sub> (figura 24) onde o aumento da curva não é intenso, sugerindo até a idéia de uma saturação na formação das espécies de CH<sub>3</sub>.

Apesar de não haver a presença de N<sub>2</sub>, que forme uma camada nitretada, ou de O<sub>2</sub>, que forme uma camada óxida, e que impeçam a saída de carbono, este último, em determinado momento encontra dificuldade para sair da estrutura, pois os átomos no interior do aço não interagem com as espécies do plasma. Logo, a ativação da difusão fica prejudicada. O que acontece com os átomos de carbono do interior é semelhante ao resultado obtido para a amostra (figura 25b) que não teve contato com o plasma por estar “protegida” pelo suporte.

### 2.2.2 – INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DO TEMPO

Foram realizados diversos experimentos com aço 1045 variando-se o tempo de tratamento: 7 min. (figura 32a), 1 hora (figura 32b) e 2 horas (figura 32c). A atmosfera usada foi de Ar-4% $H_2$ , com pressão de 400Pa (3 torr) e temperatura de 700°C. A corrente utilizada estava entre 70-90 mA ( densidade de corrente da ordem de 3,9 - 5,0 mA/cm<sup>2</sup>) e a tensão foi da ordem de 400 V. O gráfico 2 ilustra a variação de espessura das camadas descarbonetadas em relação ao tempo usado no tratamento.

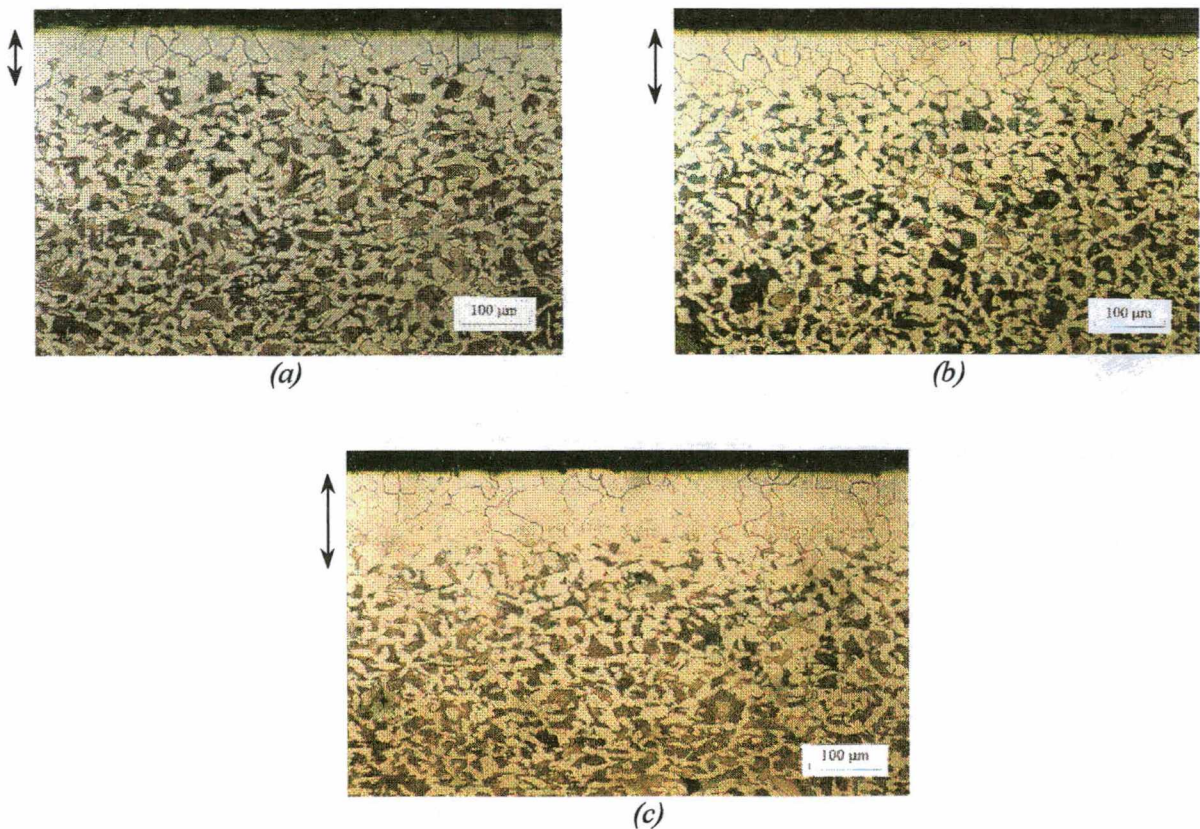
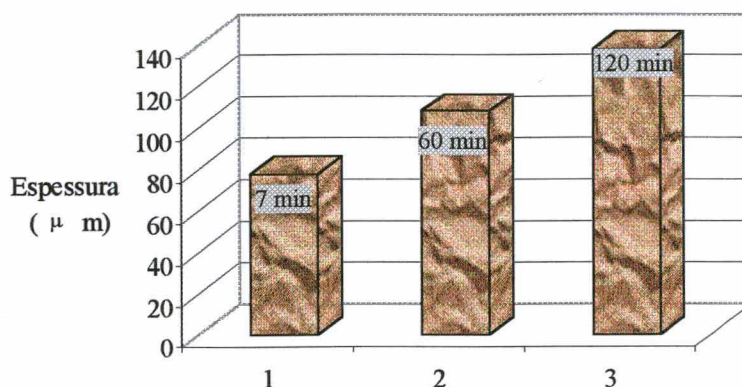


Figura 32 – Micrografia ótica do aço 1045 tratado em atmosfera de Ar-4% $H_2$  à 700°C e 400 Pa ( 3 torr) (a) 7 min. (b) 1 h. e (c) 2 h.





*Gráfico 2 – Ilustração do aumento de espessura das camadas descarbonetadas em relação ao tempo de tratamento. A coluna 1 mostra o resultado para 7 minutos (referente a figura 32a), a coluna 2 apresenta o resultado para 60 min. (figura 32b) e a coluna 3 mostra o resultado para 120 minutos de tratamento (figura 32c).*

O aumento do tempo de permanência do contato entre a amostra e o plasma, aumenta a camada descarbonetada do material.

Este comportamento pode ser atribuído ao fato de existir o gradiente de concentração de carbono no sistema Plasma/Amostra que ativa a difusão deste para fora da estrutura cristalina do ferro, além do bombardeamento das espécies do plasma com a superfície, que ativam a difusão, como já comentado.

### 2.2.3 – INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DA TEMPERATURA

Os resultados da variação da temperatura (figura 33) complementam o estudo sobre o aspecto difusivo que ocorre durante o tratamento.

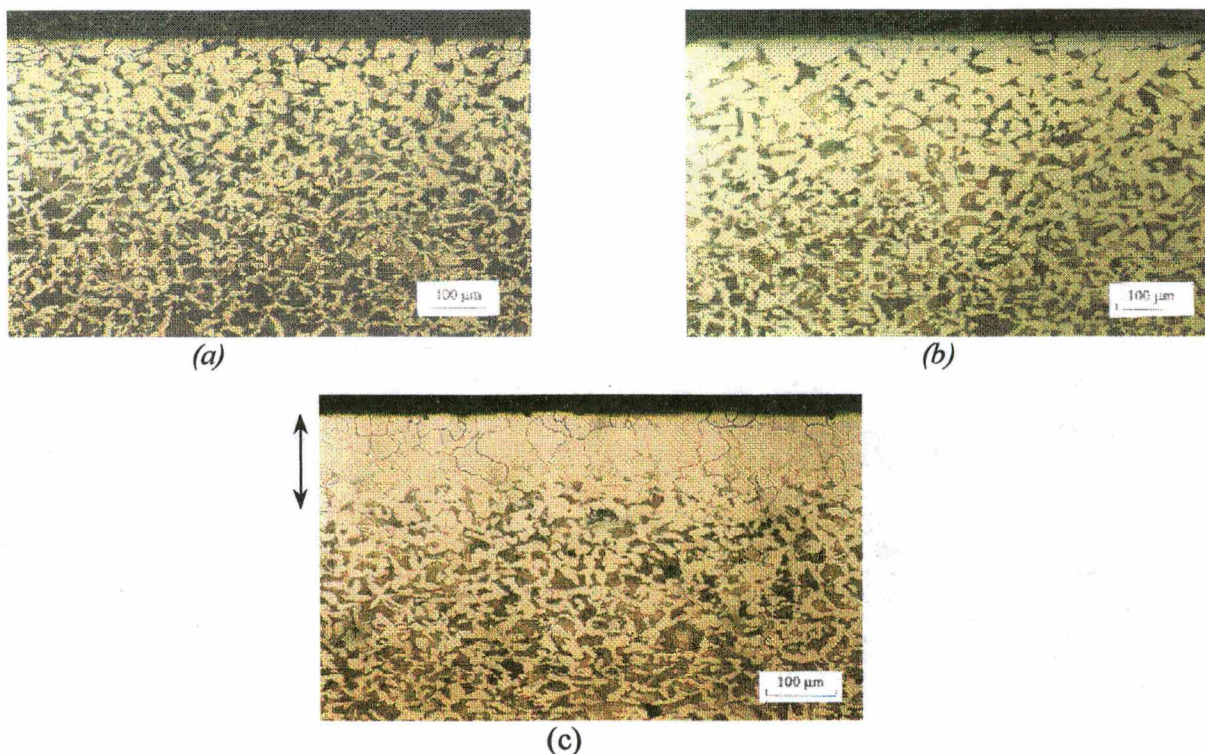
O valor para a difusividade do átomo de carbono, nas temperaturas usadas, são da ordem de  $10^{-17}$  cm<sup>2</sup>/s, e para o átomo de nitrogênio da ordem de  $10^{-16}$  cm<sup>2</sup>/s.

Neste experimento foi realizado o tratamento em amostras do aço 1045 em atmosfera de Ar-4% $H_2$ , por 2 horas e a uma pressão de 400Pa (3 torr).

A corrente utilizada para 300°C (figura 33a), foi de 22 mA (densidade de corrente da ordem de 3,9 mA/cm<sup>2</sup>) e tensão de 264 V;

Para 500°C (figura 33b) a corrente foi de 42 mA (densidade de corrente da ordem de 2,3mA/cm<sup>2</sup>) e tensão de 320 V;

Para 700°C (figura 33c) a corrente foi de 53 mA (densidade de corrente da ordem de 3,0mA/mm<sup>2</sup>) e tensão de 553 V.



*Figura 33 - Micrografia ótica do aço 1045 tratado em atmosfera de Ar-4% $H_2$  por 2 horas e a 400 Pa (3 torr) à (a) 300 °C, (b) 500 °C e (c) 700 °C.*

Na figura 33a, o tratamento é processado à temperatura de 300°C, e observou-se o começo da formação da camada descarbonetada, ou seja, não há a formação de uma camada descarbonetada uniforme, mas começa-se a observar um aumento das regiões ferríticas.

Na figura 33b, onde usou-se uma temperatura de 500°C, constatou-se que as regiões ferríticas (observadas na figura 33a) continuaram a aumentar.

Ao se usar no tratamento à temperatura de 700°C (figura 33c) conseguiu-se observar a formação da camada ferrítica bem definida, com uma espessura de aproximadamente 120µm.

O aumento da temperatura facilita o fluxo difusivo de átomos de carbono dentro da estrutura cristalina do material para a superfície, aumentando desta maneira a descarbonetação do aço pelo plasma.



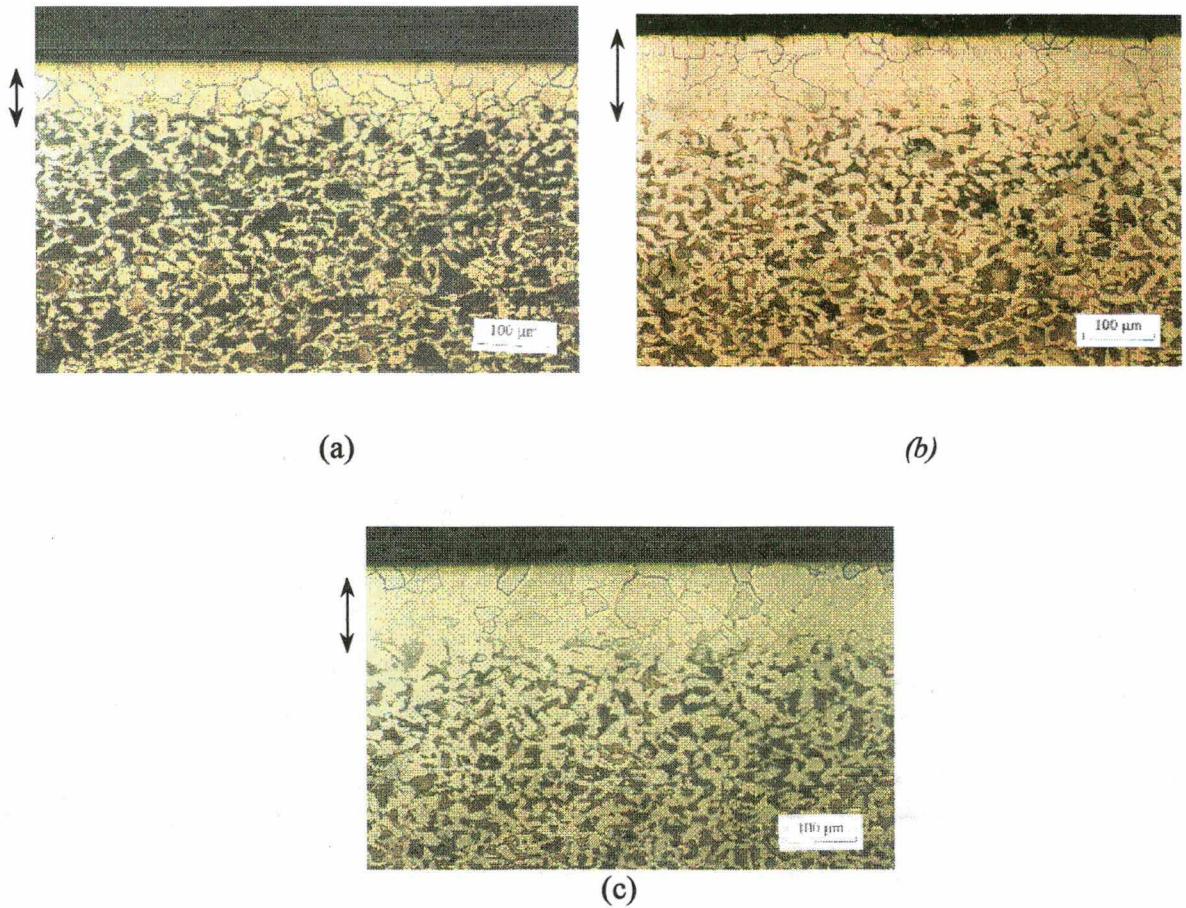
Observa-se que a 300°C (figura 33a) parece haver um início de descarbonetação do material. Este resultado é muito importante, pois na faixa de temperatura de 300-400°C é tipicamente realizada a limpeza das paredes do reator e amostra, em atmosfera de hidrogênio puro, antes dos tratamentos por plasma. Uma descarga inicial de H<sub>2</sub>, que até então pensava-se servir apenas para reduzir as camadas oxidadas, preparando a amostra para o tratamento, pode também levar à descarbonetação da superfície.

O resultado apresentado por Manory [30] também mostra a ocorrência da descarbonetação, em uma amostra que foi tratada por 30 min., à 600°C em uma descarga de H<sub>2</sub>. Este autor ainda propõe que reações com hidrogênio (sputtering) tendem a remover elementos leves da superfície, como é o caso dos átomos de carbono e oxigênio, resultando desta maneira em uma superfície altamente reativa. Esses elementos “arrancados” da estrutura podem reagir com as espécies ativas do plasma para formar radicais CH<sub>x</sub> (x = 1 a 3). Esses radicais ainda podem se recombinar e formar produtos voláteis que são removidos do sistema ou decomposto novamente.

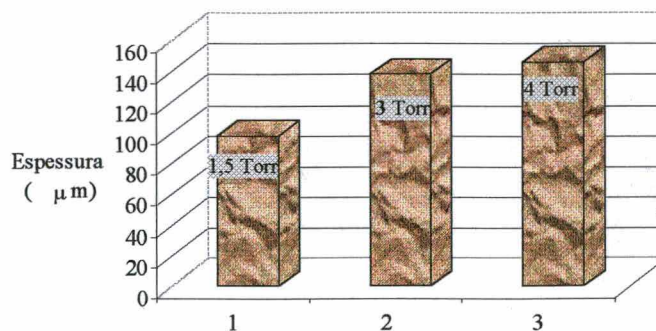
#### 2.2.4 – INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DA PRESSÃO

Os resultados obtidos com a variação da pressão são apresentados na figura 34. O gráfico 3 ilustra o aumento de espessura das camadas descarbonetadas em relação à pressão usada no tratamento.

Foi usada uma descarga de Ar-4% H<sub>2</sub> por 2 horas e temperatura de 700°C. A variação de pressão foi de 200 Pa ( 1,5 torr ), apresentada na figura 34a; 400 Pa (3 Torr), na figura 34b; e 530 Pa (4 torr), mostrado na figura 34c. A corrente utilizada, para manter-se a temperatura constante, variou de acordo com a pressão. Para uma pressão de 200 Pa a corrente foi de 53 mA (densidade de corrente da ordem de 3,0 mA/cm<sup>2</sup>) e a tensão, de 553 V; para 400Pa, a corrente foi da ordem de 70 mA (densidade de corrente da ordem de 3,9 mA/cm<sup>2</sup>) e a tensão, de 400 V; e, para 530 Pa a corrente foi da ordem de 96 mA (densidade de corrente da ordem de 5,4 A/mm<sup>2</sup>) e a tensão de 380 V.



*Figura 34 - Micrografia ótica do AISI 1045 tratado em atmosfera de Ar-4% $H_2$  por 2 horas e 700°C à (a) 200 Pa (1,5 torr), (b) 400Pa (3 torr) e (c) 530 Pa (4 torr).*



*Gráfico 3 – Ilustração do aumento de espessura das camadas descarbonetadas em relação à pressão usada no tratamento. A coluna 1 mostra o resultado para 200 Pa (1,5 torr) de pressão (referente a figura 34a); a coluna 2, apresenta o resultado para 400 Pa (3 torr) (figura 34b); e a coluna 3 mostra o resultado para 530 Pa (4 torr) de pressão no tratamento (figura 34c).*

Observa-se que o aumento da pressão leva ao aumento da espessura da camada descarbonetada.

A discussão sobre pressão é muito delicada e complexa, pois qualquer alteração na pressão altera, de alguma maneira, alguns parâmetros do plasma, tais como a espessura da bainha catódica e o campo elétrico.

A bainha tende a ter sua espessura reduzida quando se aumenta a pressão. Com isso, tem-se dois efeitos opostos: (1) o percurso médio das partículas (íons e neutros) que levam energia para a amostra (responsável pela temperatura e pelas reações na superfície) diminui, fazendo com que, em tese, elas encontrem menos partículas do gás para colidir durante o percurso de travessia da bainha; (2) por outro lado, como a pressão foi aumentada, a densidade de partículas neutras também aumenta, aumentando assim a frequência de colisões das espécies reativas com o gás neutro. Em geral, esses efeitos não se anulam e o que se observa é um aumento na temperatura (aumento na corrente de íons e no fluxo de neutros energéticos). Isto indica que a densidade das partículas neutras aumenta de maneira a intensificar o bombardeamento da amostra e aumentar consequentemente a descarbonetação do aço.

Mas, na verdade, o problema é bem mais complicado. A alteração do campo elétrico leva à modificação da função de distribuição de energia dos elétrons, que são os responsáveis pela formação das espécies químicas do plasma. Consequentemente, a distribuição dessas espécies no plasma será necessariamente alterada. Isto equivale a dizer que, de maneira a estudar-se a influência dos parâmetros do plasma, seria necessário, antes de mais nada, fazer-se sua modelação completa.

No caso presente, não é prudente, tentar-se explicar a correlação entre a pressão e o comportamento observado para a descarbonetação, pois não se chegaria a nenhuma conclusão razoável. Como se pode observar, ocorrem diversas mudanças, sobre as quais não se tem conhecimento suficiente. Sugere-se, então, que seja realizado, no futuro, um estudo mais detalhado sobre as características do plasma, de maneira a permitir sua modelação e, assim, tentar chegar a uma conclusão mais segura sobre esta correlação.

### 3 – Correlação dos Resultados Obtidos de Descarbonetação com o Processo de Nitretação

Neste item, apresentaremos uma correlação dos resultados obtidos sobre a descarbonetação com o processo de nitretação por plasma.

As discussões sobre a influência da descarbonetação no processo de nitretação foram publicadas em um artigo submetido ao Surface and Coatings Thechnology [27].

Como se sabe, o tratamento de uma amostra num processo de nitretação é feito, em geral, na presença de hidrogênio, além, é claro, do próprio nitrogênio.

Antes de se realizar a nitretação propriamente dita é feito a limpeza das paredes do reator e da peça, realizando uma descarga de  $H_2$  puro. Mas ele tem também um papel importante durante o processo de nitretação. Digiacomo [34] mostra que o  $H_2$  exerce um papel fundamental na dissociação do nitrogênio, aumentando, desta forma, a concentração de átomos reativos que atingem a peça e, desta maneira, melhorando a eficiência do processo.

Além destes elementos, também o oxigênio é um elemento encontrado na atmosfera do reator, em forma de impurezas, que podem ser provenientes da desorção das moléculas de  $O_2$  nas paredes do reator; de possíveis vazamentos no reator, e do próprio gás de trabalho, que possui pequenas concentrações de  $O_2$ , em geral da ordem de ppm.

O oxigênio, apesar de estar presente em pequena quantidade no plasma, é muito reativo e, devido as interações que ocorrem na descarga elétrica, pode participar de maneira significativa das reações do sistema.

O efeito da presença de impurezas de oxigênio (formação de camada oxidada), em reatores de nitretação, pode ser contornado. Na literatura [27], encontra-se que o oxigênio reage consideravelmente com  $H_2$  para formar o radical OH. Logo, a presença de  $H_2$ , no processo de nitretação, pode ajudar a evitar a formação de uma camada oxidada, que poderia interferir na difusão dos átomos de nitrogênio dentro do material.

Foi observado (figura 24) que, através de uma descarga de hidrogênio puro, consegue-se levar à descarbonetação da superfície do material, através da formação dos radicais  $CH_x$  ( $x = 1$  a 3).

A presença do hidrogênio na atmosfera pode ajudar na difusão do carbono para fora da superfície, levando à descarbonetação, liberando assim a passagem para entrada de nitrogênio

[35]. Contudo, há processos de plasma no qual a descarbonetação não é desejada e então neste caso esta deve ser evitada.

Embora a presença de hidrogênio seja bastante favorável, tanto para reduzir óxidos como para remover o carbono superficial, é possível, mesmo na sua ausência, nitretar-se de forma eficiente.

Assim, pode-se intuir que, é possível realizar a nitretação em descargas que contenham oxigênio (na forma de impurezas), mesmo que o hidrogênio não esteja presente. Neste caso os átomos de carbono, liberados da superfície do material, podem reagir com o oxigênio do plasma, dificultando a oxidação.

Deste modo a descarbonetação superficial através da formação de  $\text{CO}_2$ , acaba, por constituir mais uma forma de consumo de oxigênio, colaborando indiretamente com o processo de nitretação, já que difusão de nitrogênio passa a ser facilitada.

Em resumo, em uma atmosfera oxidante, tanto o carbono quanto o hidrogênio atuam como redutores, facilitando o processo de nitretação.



## CAPÍTULO V - CONCLUSÃO

---

Reuniremos em tópicos, as principais observações obtidas neste estudo.

- ✧ Constatou-se que átomos de carbono liberados de amostras de aços, durante tratamento por plasma, reagem com oxigênio, para formar espécies  $\text{CO}_2$ . Este fato foi muito importante pois foi assim que surgiu o primeiro indício da descarbonetação nos tratamentos por plasma.
- ✧ Em experimentos com hidrogênio (descargas  $\text{Ar-H}_2$ ) foi observado a formação das espécies  $\text{CH}_x$  ( $x = 1$  a  $3$ ), conseqüentemente, levando a descarbonetação do aço também. Foram avaliados nesta descarga parâmetros como concentração de hidrogênio, tempo e temperatura. Observou-se que a partir de uma certa profundidade na amostra, parece ocorrer a saturação da formação das espécies  $\text{CH}_x$ , ou seja, parece ocorrer uma redução dos átomos de carbono liberados da superfície do material. Isto deve acontecer pois os átomos de carbono encontram dificuldade para sair da estrutura, já que os átomos no interior do aço não interagem com as espécies do plasma. Logo, a ativação da difusão fica prejudicada.
- ✧ O bombardeamento do material, pelas espécies ativas do plasma, causam defeitos na microestrutura do aço. Isto ativa a difusão dos átomos dentro da estrutura do aço, e desta maneira a descarbonetação é favorecida nos tratamentos por plasma.
- ✧ A descarbonetação pode favorecer o processo de nitretação por plasma. Com a remoção do carbono da superfície, a difusão de nitrogênio para dentro do material fica facilitada. Além da presença de carbono livre próximo a superfície do material poder reagir com o oxigênio que esteja presente no plasma, formando  $\text{CO}_2$  e dificultando a formação de uma camada óxida que poderia atuar como barreira frente ao nitrogênio. Contudo, há processos de plasma no qual a descarbonetação não é desejada e então neste caso ela deve ser evitada.

- ✧ Foi observado que a presença de hidrogênio, na atmosfera gasosa durante o processo de nitretação, é importante. Em primeiro lugar ele funciona como auxiliar na limpeza prévia de impurezas e resíduos óxidos das paredes do reator da amostra, fato este conhecido da literatura. Além de ajudar, durante o processamento, melhorando a eficiência do processo, foi constatado que o  $H_2$  também leva a descarbonetação da superfície, favorecendo a entrada de nitrogênio à estrutura do material, deste modo colaborando com o processo de nitretação.

## CAPITULO VI – SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

---

No desenvolvimento deste trabalho, alguns aspectos mostraram-se interessante de serem estudados mais detalhadamente, afim de melhor compreender os mecanismos dos tratamentos realizados por plasma e contribuindo, desta forma, para futuros estudos nesta linha de pesquisa .

\* O comportamento termodinâmico do sistema plasma-amostra, é um assunto que não tem sido suficientemente abordado na literatura. O estudo deste tópico, poderia contribuir no entendimento dos mecanismos dos tratamentos por plasma, conforme já salientado pelo Dr. D. Garcia durante as discussões do projeto deste trabalho. Neste sentido, um estudo físico-químico abrangente sobre a interação das espécies ativas do plasma com a amostra, seria de grande importância. A pesquisa sobre as reações químicas que ocorrem durante essas interações, certamente contribuiria de maneira significativa para a elucidação dos mecanismos de interesse.

\* O modelamento do plasma torna-se necessário, quando pretende-se analisar o comportamento da pressão. A alteração na pressão altera, de alguma maneira, alguns parâmetros do plasma, tais como a espessura da bainha catódica e o campo elétrico, e não se tem conhecimento suficiente sobre estas variações.

## CAPÍTULO VI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [1] - Metin, E.; Inal, O.T.; **Formation and growth of iron nitrides during ion-nitriding** – Journal of Materials science 22 (1987) 2783-2788.
- [2] Ricard, A.; **The production of active plasma species for surface treatments** - J. Phys. D: Appl. Phys. 30 (1997) 2261-2269.
- [3] - ASM Committee on Gas Carburizing - Case Hardening of Steel, ASM Metals Handbook, 8a ed., vol. 2.
- [4] - Maliska, A.M.; **Influência de elementos de liga e do oxigênio no processo de nitretação por plasma em aços sinterizados** - Tese de Doutorado, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. UFSC, 1995.
- [5] - Chapman, B.N.; **Glow Discharge Process** – New York, John Wiley & Sons, 1980
- [6] - Rickerby, D.S.; Matthews, A.; **Advanced surface coatings, a handbook of surface engineering** – USA: Chapman & Hall, New York, 1991.
- [7] - Borba, E.C.; **Estudo experimental da nitretação em ligas Fe-C e nitrocementação no ferro puro por plasma** – Tese de Doutorado, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, UFSC, Setembro, 1998
- [8] - Egert, P.; **Estudo de descargas elétricas para tratamentos de superfícies metálicas por técnicas de espectrometria de massa** - Dissertação de mestrado, Curso de Pós-Graduação em Física, UFSC, Fevereiro, 1995.
- [9] - Dr. Hansen, P.M.; **Metallurgy and Metallurgical engineering series**. McGraw-Hill Book Company – New York. Toronto. London. 1958
- [10] - Chiaverini, V.; **Aços e Ferros Fundido** – 5ª edição da Associação Brasileira de Metais –1984.
- [11] - Brophy, J.H.; Rose, R.M.; Wulff, J.; **Ciência dos Materiais–Propriedades Termodinâmicas** – Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda. Rio de Janeiro.1972. Volume 2.

- [12] - Leslie, W.C.; **The physical metallurgy of steels** – McGraw-Hill Book Company, 1981. Artigo citado por : Cunha, R.A.M.; **Nitretação de aço baixo carbono em pós-descarga** – Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Física, UFSC, março, 1998
- [13] - Antônio, C.A.V.; Nitretação assistida por plasma dos aços baixo carbono ABNT 1020 e ABNT 8620 – Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-PPGEM. Porto Alegre, 1998.
- [14] - Guy, A.G.; **Ciência dos Materiais** – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.. Editora da Universidade de São Paulo. Rio de Janeiro – RJ. 1980.
- [15] - Shewnon, P.G.; **Diffusion in Solids** – McGraw-Hill. Book Company – 1963
- [16] - Cunha, R.A.M.; **Nitretação de aço baixo carbono em pós-descarga** – Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Física, UFSC, março, 1998.
- [17] - Seeber, A.; **Desenvolvimento de um sistema experimental para o estudo da interação plasma-superfície utilizando a técnica de espectrometria de massa** – Dissertação de Mestrado, Curso de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFSC, agosto, 1997.
- [18] - Manory, R.R.; Li, S. ; **Effect of gas inlet positions on plasma carburizing of AISI 1020 steel** - Surface and Coatings Technology, 71 (1995) 108-111.
- [19] - Norastinia, M.A.: **Carbon and nitrogen interaction relationships with residual stress distribution in plasma nitrided low alloy steels** - Proc. Conf. High Performance Ceramic Films and Coatings, ed. P. Vincenzini elsevier, NY, (1991) p.429-441.
- [20] - Lawall, I.T.; **Nitretação por plasma do aço A.B.N.T. 4340** – Dissertação de mestrado, Curso de pós-graduação em Física, UFSC, Setembro, 1991.
- [21] - Speller, C.V. ; **Curso Básico de Espectrometria de massa (Enfoque inorgânico)** – Apostila aplicada à disciplina de 'Diagnósticos de Plasma por espectrometria de massa' - CPCEM – LabMat.

- [22] - Davis, R.; and Frearson, M.; **Mass Spectrometry**, (1992) – citado por Egert, P.; **Estudo de descargas elétricas para tratamentos de superfícies metálicas por técnicas de espectrometria de massas** - Dissertação de mestrado, Curso de Pós-Graduação em Física, UFSC, Fevereiro, 1995.
- [23] Levin, R.D.; Lias, S.G.; **Ionization Potencial and Appearance Potencial Measurements, 1971-1981**– U.S. department of commerce, Malcolm baldrige, secretary National bureau of standards, 1982.
- [24] Speller, C.V.; **Agrégation d'Ions d'Azote dans des Mélanges Gaseux Faiblement Ionisés; Physico-Chimie d'Atmosphères Planétaires (Titan, Terre)**. Tese de Docteur ès-Sciences Physiques. Université de Paris-Sud, julho 1983.
- [25] - Speller, C.V.; Vacher, J.R.; Le Duc, E.; Fitaire, M.; **Experimental Study of Three-Body Ion-Molecule Clustering Reactions of  $C_pH_q^+$  Ions with  $N_2$  or  $CH_4$  in  $N_2-CH_4$  Mixtures**; Planetary and Space Science 43, 33-39 (1995).
- [26] - Maliska, A.M.; Egert, P.; Souza, A.R.; Speller, C.V.; Klein, A.N.; **Influence of oxygen in a plasma nitriding process** - Jornal of Materials Science 32 (1997) 6375-6382.
- [27] - Speller, C.V.; Egert, P.; Maliska, A.M.; **A mass spectrometry study of the influence of oxygen in a plasma nitriding process: steel decarburization and  $CO_2$  formation** – Proceeding of the 3rd International Conference on Reactive Plasmas and 14th symposium on plasma processing , Nara, Japan, 1997. p. 313-314.
- [28] - Lampe, T.; Eisenberg, T.; Laudien, G.; **Compound layer formation during plasma nitriding and plasma nitrocarburizing** – Surface Engineering. Vol.9 Nº1. 1993 pg. 69-76.
- [29] - Vacuum Engineering Tables and Diagrams – Leybold- Heraeus GMBA & CO.KG.Werk Hanau
- [30] - Manory, R.R.; Li, S.; **Surface Morphology and Compound Layer Pores of Plasma Nitrocarburized Low Carbon Steel** – Metallurgical and Materials Transactions A, v.27A, JANUARY 1996,135-146.

- [31] - Egert, P.; Seeber, A; Speller, C.V.; and Maliska, A.M.; **Descarburization During Sputtering in Steels in a DC Glow Eletrical Discharge**. Le Vide. Suppl. 284. 1997, p.125-128
- [32] - Brokman, A.; Tuler, F.R.; **A study of the mechanisms of ion nitriding by the application of a magnetic field** – J. Appl.Phys. 52(1), January 1981, pg. 468-471.
- [33] - Egert, P.; Maliska, AM.; Silva, H.R.T. and Speller, C.V.; **Decarburization During the Plasma Nitriding Process**. Submetido a revista: Surface and Coating Thechonology, 1998.
- [34] - Digiacomo, M.R.O.; **Influência na dissociação do nitrogênio em descargas elétricas**, Dissertação de Mestrado, Curso de pós-graduação em Física. UFSC, julho, 1995.
- [35] - Cerstvy, R.; **Low Pressure Plasma Nitriding of Constructional Steel** - 11<sup>th</sup> International Colloquium on Plasma Processes. Le Mans, France (25-29May/97). Le Vide, Suppl. n° 287, p. 293-296, 1997.